

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

DIPLOMSKI RAD

Luka Alfier

Zagreb, 2010.

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

DIPLOMSKI RAD

UTJECAJ KOLIČINE ADITIVA NA REOLOŠKE
KARAKTERISTIKE Al_2O_3 SUSPENZIJE

Mentor:
Prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Luka Alfier

Zagreb, 2010.

Izjava i zahvala

Izjavljujem da sam diplomski rad na temu "Utjecaj količine aditiva na reološke karakteristike Al_2O_3 suspenzije" izradio samostalno koristeći navedenu literaturu i znanje stečeno tijekom studija.

Stručnu pomoć u odabiru literature, definiranju postupaka te korisnim savjetima prilikom izrade diplomskog rada pružili su mi mentorica Prof. dr. sc. Lidija Ćurković i dipl. ing. kemije Marijo Lalić.

Zahvaljujem se mojim roditeljima i sestri na velikom strpljenju, odricanju i potpori koju su mi pružili tijekom mog školovanja i studiranja.

Posebno bih se zahvalio svim prijateljima i kolegama koji su na bilo koji način pridonijeli mom uspješnom završetku studija.

Sažetak

U radu je prikazan utjecaj Darvana kao disperzanta i spinela (MgAl_2O_4) kao pomoćnog sredstva za sinteriranje na reološke parametre Al_2O_3 suspenzije. Pripravljene su 70 %-tne Al_2O_3 suspenzije sa sadržajem Darvana od 0,2, 0,3 i 0,4% u prvom nizu eksperimenata i sa sadržajem Darvana od 0,2, 0,3 i 0,4% uz konstantni udjel spinela od 0.08% u drugom nizu eksperimenata.

Povećanjem udjela Darvana smanjuje se viskoznost. Reološki dijagrami pokazuju da se promatrane suspenzije ponašaju pseudoplastično.

Za procjenu eksperimentalnih podataka uspješno su primijenjeni Potencijski model, Binghamov plastični model te Herschel-Bulklejev model.

Na osnovu reoloških mjerenja može se zaključiti da je Darvan dobar disperzant za visokokoncentriranu Al_2O_3 suspenziju, dok spinel nema velikog utjecaja na viskoznost i sprječava abnormalni rast kristalnog zrna.

Sadržaj

| | |
|--|----------|
| Popis slika | i |
| Popis tablica | iii |
| Popis oznaka i mjernih jedinica | iv |
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 3 |
| 2.1. Tehnička keramika | 3 |
| 2.2. Podjela tehničke keramike | 4 |
| 2.3. Općenito o aluminij oksidnoj keramici (Al_2O_3) | 6 |
| 2.4. Postupci oblikovanja keramike | 8 |
| 2.4.1. Sirovine i aditivi | 9 |
| 2.4.2. Priprava mase za oblikovanje | 11 |
| 2.4.3. Oblikovanje | 11 |
| 2.4.3.1. Prešanje | 14 |
| 2.4.3.2. Plastično oblikovanje | 15 |
| 2.4.4. Općenito o sinteriranju | 16 |
| 2.4.5. Sinteriranje i mikrostruktura | 19 |
| 2.4.6. Sinteriranje u krutoj fazi | 21 |
| 2.5. Svojstva tehničke keramike | 22 |
| 2.6. Mehanika fluida | 24 |
| 2.6.1. Viskoznost i Newtonov zakon viskoznosti | 24 |
| 2.6.2. Reologija | 29 |
| 2.6.2.1. Newtonski fluidi | 29 |
| 2.6.2.2. Nenewtonski fluidi | 30 |

| | | |
|-----------|--|----|
| 2.6.2.3. | Plastične tvari | 31 |
| 2.6.2.4. | Idealni fluid | 31 |
| 2.6.2.5. | Elastično tijelo | 31 |
| 2.6.2.6. | Birghamova tijela | 31 |
| 2.6.3. | Određivanje viskoznosti | 33 |
| 3. | EKSPERIMENTALNI DIO | 34 |
| 3.1. | Priprava suspenzija | 34 |
| 3.2. | Određivanje reoloških karakteristika Al_2O_3 | 38 |
| 4. | REZULTATI I RASPRAVA | 40 |
| 4.1. | Rezultati reoloških karakteristika Al_2O_3 suspenzija koje sadrže Darvan | 40 |
| 4.2. | Rezultati reoloških karakteristika Al_2O_3 suspenzija koje sadrže Darvan i spinel | 48 |
| 5. | ZAKLJUČAK | 58 |
| 6. | POPIS LITERATURE | 59 |

Popis slika

| | | |
|------------|--|----|
| Slika 2.1 | Mikrostruktura sitnozrnate aluminij oksidne keramike [19]. | 7 |
| Slika 2.2 | Mikrostruktura grubokristalne aluminij oksidne keramike [19]. | 8 |
| Slika 2.3 | Utjecajni elementi na mikrostrukturu (svojstva) keramike [19]. | 8 |
| Slika 2.4 | Grubozrnati Al_2O_3 [19]. | 9 |
| Slika 2.5 | Finozrnati Al_2O_3 [19]. | 9 |
| Slika 2.6 | Granule Al_2O_3 za prešanje [19]. | 11 |
| Slika 2.7 | Zgušnjavanje mase oblikovanjem za daljnju obradu (sinteriranje [21]). | 12 |
| Slika 2.8 | Suho prešanje [19]. | 14 |
| Slika 2.9 | Izostatičko prešanje s područjima različitog zgušnjavanja [19]. | 14 |
| Slika 2.10 | Ekstrudiranje [19]. | 15 |
| Slika 2.11 | Lijevanje tankih folija [19]. | 16 |
| Slika 2.12 | Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [19]. | 18 |
| Slika 2.13 | Stvaranje "vrata" na mjestu kontakta između čestica [22]. | 19 |
| Slika 2.14 | Sinteriranje u krutoj fazi [23]. | 21 |
| Slika 2.15 | Sinteriranje u tekućoj fazi [23]. | 21 |
| Slika 2.16 | Shematski prikaz dva moguća načina kojima čestice uslijed sinteriranja mogu sniziti svoju energiju: a) zgrušnjavanje, b) okrupnjivanje [23]. | 22 |
| Slika 2.17 | Raspored eksperimenta za prikaz Newtonova zakona viskoznosti [24]. | 25 |
| Slika 2.18 | Nelinearni profil brzine paralelnog pravocrnog laminarnog strujanja [24]. | 27 |
| Slika 2.19 | Uz izvod brzine kutne deformacije pri paralelnom pravocrnog laminarnom strujanju [24]. | 28 |
| Slika 2.20 | Reološki dijagram nekih modela neprekidne sredine [24]. | 30 |
| Slika 2.21 | Graf tečenja različitih nenewtonskih fluida [25]. | 32 |

| | | |
|------------|--|----|
| Slika 2.22 | Ovisnost prividne viskoznosti o vremenu trajanja stalnog smičnog naprezanja (1 — newtonski fluid, 2 — reopektantni sustavi, 3 — tiksotropni sustavi) [25]. | 32 |
| Slika 2.23 | Vrste viskozimetara [25]. | 33 |
| Slika 3.1 | Određivanje masenog udjela pojedinih elemenata u suspenziji. | 35 |
| Slika 3.2 | Planetarni kuglični mlin (Pulverisette 6, Fritsch, Germany). | 36 |
| Slika 3.3 | Uklanjanje mjehurića zraka u eksikatoru. | 37 |
| Slika 3.4 | Uklanjanje mjehurića zraka u ultrazvučnoj kupelji. | 37 |
| Slika 3.5 | Mjerenje pH vrijednosti suspenzije. | 38 |
| Slika 3.6 | Rotacijski viskozimetar (Brookfield DV-III Ultra, U.S.A.). | 39 |
| Slika 4.1 | Krivulja tečenja 70%-tne Al_2O_3 suspenzije koja sadrži 0,3% Darvana. Odnos smičnog naprezanja (τ , Pa) i brzine smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}). | 40 |
| Slika 4.2 | Krivulja tečenja. Ovisnost viskoznosti (η , mPa s) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}) pri različitim masenim udjelima Darvana. | 44 |
| Slika 4.3 | Krivulja tečenja. Ovisnost smičnog naprezanja (τ , Pa) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}) pri različitim udjelima Darvana. | 44 |
| Slika 4.4 | Ovisnost viskoznosti (η , mPa s) o masenim udjelima Darvana pri različitim brzinama smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}). | 45 |
| Slika 4.5 | Ovisnost smičnog naprezanja (τ , Pa) o masenim udjelima Darvana pri različitim brzinama smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}). | 45 |
| Slika 4.6 | Krivulja tečenja 70%-tne Al_2O_3 suspenziju koja sadrži 0,3% Darvana i 0,08% spinela. Odnos smičnog naprezanja (τ , Pa) i brzine smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}). | 48 |
| Slika 4.7 | Krivulja tečenja. Ovisnost viskoznosti (η , mPa s) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}) pri različitim masenim udjelima Darvana i 0,08% spinela. | 53 |
| Slika 4.8 | Krivulja tečenja. Ovisnost smičnog naprezanja (τ , Pa) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}) pri različitim udjelima Darvana i 0,08% spinela. | 54 |
| Slika 4.9 | Ovisnost viskoznosti (η , mPa s) o masenim udjelima Darvana uz dodatak 0,08 % spinela pri različitim brzinama smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}). | 55 |
| Slika 4.10 | Ovisnost smičnog naprezanja (τ , Pa) o masenim udjelima Darvana uz dodatak 0,08 % spinela pri različitim brzinama smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}). | 55 |

Popis tablica

| | | |
|--------------|---|----|
| Tablica 2.1 | Tijek proizvodnje keramičkih materijala [19]. | 10 |
| Tablica 2.2 | Dobre i loše strane uobičajenih postupaka oblikovanja [19]. | 13 |
| Tablica 2.3 | Skupljanje nekih keramičkih materijala [19]. | 17 |
| Tablica 2.4 | Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [19]. | 19 |
| Tablica 2.5 | Željena mikrostruktura obzirom na tražena svojstva [23]. | 20 |
| Tablica 2.6 | Usporedba svojstava keramike, metala i polimera [19]. | 23 |
| Tablica 3.1 | Sastav prve grupe pripremljenih suspenzija iskazan u masenim udjelima (w, %). | 34 |
| Tablica 3.2 | Sastav druge grupe pripremljenih suspenzija sa spinelom iskazan u masenim udjelima (w, %). | 35 |
| Tablica 4.1 | Vrijednosti viskoznosti i brzine smicanja pri različitim udjelima Darvana. | 41 |
| Tablica 4.2 | Vrijednosti smičnog naprezanja i brzine smicanja pri različitim udjelima Darvana. | 42 |
| Tablica 4.3 | Vrijednosti viskoznosti (η , mPa s) za različite brzine smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}) i udjele Darvana. | 43 |
| Tablica 4.4 | Vrijednosti smičnog naprezanja (τ , Pa) za različite brzine smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}) i udjele Darvana. | 43 |
| Tablica 4.5 | Reološki parametri 70%-tnih Al_2O_3 suspenzija (suspenzije sadrže različiti udjel Darvana) za primijenjene modele. | 46 |
| Tablica 4.6 | Vrijednosti viskoznosti i brzine smicanja pri različitim udjelima Darvana i 0.08% spinela. | 50 |
| Tablica 4.7 | Vrijednosti smičnog naprezanja i brzine smicanja pri različitim udjelima Darvana i 0.08% spinela. | 51 |
| Tablica 4.8 | Vrijednosti viskoznosti (η , mPa s) za različite brzine smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}) i udjele Darvana uz 0,08% spinela. | 52 |
| Tablica 4.9 | Vrijednosti smičnog naprezanja (τ , Pa) za različite brzine smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}) i udjele Darvana uz 0,08% spinela. | 52 |
| Tablica 4.10 | Reološki parametri 70%-tnih Al_2O_3 suspenzija (suspenzije sadrže različiti udjel Darvana i 0,08 % spinela) za primijenjene modele. | 56 |

Popis oznaka i mjernih jedinica

| | |
|----------|--|
| F | opća sila [N] |
| A | površina (ploče) [mm ²] |
| U | brzina gibanja (sloja fluida) [m/s] |
| h | razmak između ploča (visina) [mm] |
| μ | dinamički koeficijent viskoznosti [Pas] |
| τ | smično naprezanje [Pa] |
| ν | kinematički koeficijent viskoznosti [m ² /s] |
| Φ | fluidnost [1/Pas] |
| η | viskoznost [mPas] |
| t | vrijeme [s] |
| w | maseni udjel [%] |
| γ | brzina smicanja [s ⁻¹] |
| T | temperatura [°C] |
| k | koeficijent konzistencije-pokazatelj viskoznosti |
| n | indeks tečenja (eksponent brzine smične brzine) |
| τ_0 | granica tečenja koja označava minimalno smično naprezanje da bi došlo do tečenja fluida [Pa] |
| ρ | oznaka za plastičnu viskoznost |
| R | koeficijent korelacije |

1. UVOD

Posljednjih godina velika se pažnja posvećuje razumijevanju koloidnih otopina (suspenzija) jer upravo razumijevanje koloidnih otopina, u tehnologijama kao što su lijevanje suspenzija (*slip casting*), lijevanje folija (*tape casting*), centrifugalno lijevanjem (*centrifugal casting*), injekcijsko lijevanje (*injection moulding*) i prevlačenje uranjanjem (*dip coating*), igra ključnu ulogu u proizvodnji keramičkih proizvoda sa poboljšanim svojstvima. U svim spomenutim tehnologijama poznavanje i razumijevanje reoloških karakteristika suspenzija je izuzetno bitno u procesu oblikovanja keramičkih proizvoda odnosno procesu optimiranja svojstava sirovca [1,2].

Svojstva keramičkih proizvoda ovise o veličini čestica keramičkog praha. Što su čestice manje to se postiže veći stupanj sinteriranja a time i bolja svojstva keramičkog proizvoda. S druge strane visoka koncentracija suspenzije kao i čestice malih dimenzija ($<1\mu m$) znatno doprinose porastu viskoznosti kao posljedica pojačanih interakcija među česticama [3]. Riječ je o van der Walsovim privlačim silama koje vladaju među česticama uslijed kojih dolazi do aglomeracije čestica što ima negativan učinak na proces lijevanja u kalup.

Povišena viskoznost suspenzija podrazumijeva otežano lijevanja u kalup. Da bi se viskoznost smanjila, a time olakšalo lijevanje u kalup, suspenzijama se dodaju određeni aditivi, disperzanti, koji mogu značajno utjecati na sniženje viskoznosti. Djelovanje disperzanata temelji se na principu da se onemoguće interakcije među keramičkim česticama, elektrostatičkom stabilizacijom i, ili steričkom stabilizacijom [4].

Keramička industrija ima veliku potrebu za novim i učinkovitijim disperzantima te se velik broj istraživanje provodi u smjeru ispitivanja utjecaja pojedinih vrsta i količine aditiva na viskoznost pojedinih vrsta keramičkih suspenzija [5,6]. Osim anorganskih disperzanata, koji su se donedavno u velikoj mjeri koristili, sve veću primjenu imaju polielektroliti koji osim što su stabilniji, efikasniji, bolji su i u kontroli tiksotropnosti. Njihovo djelovanje temelji se i na

elektrostatičkoj i na steričkoj stabilizaciji [7-9]. Mehanizam djelovanja polielektrolita već je duže vrijeme poznat i bio je predmet istraživanja brojnih radova [10]. Do sada je ispitan utjecaj različitih vrsta polielektrolita kao što su PAA, PMAA itd. na stabilizaciju aluminij oksidnih, titan oksidnih, cirkonij oksidnih suspenzija [11-13]. Međutim, utjecaj APMA-a (amonij polimetakrilat) nije ispitan za 70 %-tnu aluminij oksidnu suspenziju i predmet istraživanja je u ovom radu.

Da bi se u potpunosti mogla kontrolirati stabilnost i reološke karakteristike suspenzije, potrebno je ispravno procijeniti stabilnost suspenzije [14,15]. Sedimentacijski testovi i mjerenje prividne viskoznosti pri točno određenim brzinama smicanja često se koristi u procjeni stabilnosti suspenzija, ali za procjenu stabilnosti koncentriranih suspenzija postoje određena ograničenja spomenutih metoda te se koriste reološki dijagrami tečenja [16]. Reološki dijagrami tečenja prikazuju ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja te je na osnovu te ovisnosti moguće dobiti informacije o interakcijama među česticama u suspenziji [17]. Potencijski model, Binghamov plastični model, Herschel-Bulklejev model i Cassonov model koriste se za opisivanje nenewtonskih fluida te se koriste za objašnjavanje, karakterizaciju i predviđanje tečenja i pseudoplastičnog ponašanja visokokoncentriranih aluminij oksidnih suspenzija [16].

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj Darvana kao disperzanta i spinela na stabilnost, odnosno viskoznost, 70%-tne aluminij oksidne suspenzije na osnovu provedenih reoloških mjerenja. Iz dobivenih rezultata moguće je utvrditi dali suspenzija pokazuje pseudoplastično ponašanje te koji reološki model najbolje opisuje ponašanje pojedine suspenzije.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Tehnička keramika

Riječ keramika dolazi od grčke riječi (*κεραμος*) keramos što znači lončarska roba ili glineno posuđe. Iz toga bi se moglo zaključiti da se od keramike izrađuje samo posuđe. Povijesno gledano to je možda i točno, ali tokom godina razvili su se razni materijali koji se mogu smatrati keramikom. Općenito, keramika je anorganska tvorevina izgrađena od metalnih i nemetalnih elemenata međusobno povezanih ionskim i/ili kovalentnim vezama.

U moderne keramike ubrajaju se glina i ostali mineralni materijali koji se koriste za lončarstvo, zidarstvo i ostakljenje kao i za mnoge materijale koji se ne pojavljuju u prirodi. Klasična keramika ili klasično razumijevanje keramike je uglavnom kao tvrd, krhak izolatorski materijal. U modernu keramiku ubrajaju se neki vrlo žilavi materijali i materijali koji obuhvaćaju široki raspon mehaničkih, toplinskih, električnih, optičkih i magnetskih svojstava. [18]

Tehnička keramika obuhvaća keramičke materijale i proizvode namijenjene za tehničku primjenu. Izuzetno dobra svojstva omogućuju njenu široku primjenu u tehnici. Keramiku je, zahvaljujući njenoj velikoj tvrdoći, moguće primijeniti za obradu čelika i drugih materijala. Zbog svoje velike tvrdoće i otpornosti na trošenje postala je gotovo savršen materijal za strojne dijelove i industrijska postrojenja gdje se javlja veliko trenje. Nove vrste keramičkih materijala su dimenzijski postojane na visokim temperaturama, pa je zbog toga njihova primjena u autoindustriji za dijelove motora sve izglednija.

Iako keramika ima mnoga izuzetno dobra svojstva, njezinu primjenu u tehnici ponekad ograničava mala žilavost, niska otpornost na toplinski umor i niska vlačna čvrstoća.

Na svojstva keramičkih materijala utječe kemijski sastav i njihova mikrostruktura. Ciljanim stvaranjem određenih mikrostruktura mogu se dobiti keramički materijali određenih mehaničkih i fizikalnih svojstava.

Keramički materijali u pravilu se oblikuju pri sobnoj temperaturi iz sirove mase nakon čega se podvrgavaju postupku sinteriranja, pri visokim temperaturama i tlakom, nakon čega postižu svoja konačna svojstva.

2.2. Podjela tehničke keramike

Njemačka keramička industrija dijeli keramiku prema veličini zrna na grubu i finu (sitnozrnatu) keramiku. Gruba keramika ima veličinu zrna od 0,1 mm do 0,2 mm i rabi se u proizvodnji opeka i drugih konvencionalnih vatrostalnih materijala. Fina keramika posjeduje sastavne dijelove mikrostrukture manje od 0,1 mm i u nju se ubraja tehnička keramika, keramika za kuhinjsko posuđe, ukrasna keramika, keramika za sanitarije, zidne i podne pločice, te brusna sredstva na keramičkoj osnovi. Nadalje, tehnička keramika može se podijeliti:

- prema namjeni,
- prema kemijskom sastavu.

Podjela tehničke keramike prema namjeni:

- funkcionalna keramika,
- visokokvalitetna keramika,
- konstrukcijska keramika (inženjerska keramika),
- elektrokeramika,
- rezna keramika,
- biokeramika.

Funkcionalna keramika je visokokvalitetan materijal čija se svojstva koriste u određenu svrhu (npr. keramički dijelovi koji iskazuju posebna električna, magnetska, dielektrična ili optička svojstva).

Visokokvalitetna keramika je visokorazvijen, visokokvalitetan keramički materijal koji je pretežno nemetalan i anorganski te posjeduje određena svrhovita svojstva.

Konstruktivska keramika (inženjerska keramika) podrazumijeva materijale koji u bilo kojem obliku moraju izdržati mehanička opterećenja (npr. savojna i tlačna).

Elektrokeramika je visokokvalitetna keramika koja se, na temelju svojih specifičnih svojstava, primjenjuje u elektrotehnici i elektronici.

Rezna keramika je visokokvalitetna keramika, koja je zbog svoje otpornosti na trošenje i visoke temperature, prikladna za izradu alata za obradu odvajanjem čestica (tokarenje, bušenje, glodanje).

Biokeramika je visokokvalitetna keramika koja se primjenjuje u medicini, tj. u ljudskom organizmu (za nadomjeske, izradu i popravak tvrdog tkiva, kostiju, zubi itd.).

Prema kemijskom sastavu tehnička keramika se može podijeliti u sljedeće grupe:

- silikatna keramika,
- oksidna keramika,
- neoksidna keramika.

Silikatna keramika je najstarija vrsta keramike. U silikatnu keramiku se ubrajaju: tehnički porculan, steatit, kordijerit, mulit. Glavne sirovine iz kojih se dobivaju su glina i kaolin, glinenci i talk (milovka) koji sadrže silicij. Sinteriranjem dobiva se višefazni izradak koji sadrži kristalnu fazu i visok udio staklene faze (> 20 %) čiji je glavni sastojak silicij oksid (SiO_2). Silikatna keramika je bitno jeftinija i pristupačnija od oksidne i neoksidne keramike zbog relativno niskih temperatura sinteriranja, dobre kontrole procesa i velike dostupnosti prirodne sirovine. Za proizvodnju oksidne i neoksidne keramike nužni su skupi sintetički prašci i visoke temperature sinteriranja [19, 20].

Silikatna keramika ima veliku primjenu u termotehnici, mjernoj i regulacijskoj tehnici, procesnoj tehnici, u tehnici visokog i niskog napona (izolatori, osigurači, katalizatori i kućišta) kao i u izradi elektroinstalacija i vatrostalnih proizvoda.

Pod pojmom **oksidna keramika** podrazumijeva se uglavnom materijal koji se sastoji od jednokomponentnih metalnih oksida (> 90 %) koji su izgrađeni od jedne kristalne faze [19]. Sirovine koje se koriste za dobivanje oksidne keramike

uglavnom su dobivene sintetičkim putem i imaju visok stupanj čistoće. Stoga keramički materijali iz skupine oksidne keramike nemaju udio staklene faze ili je taj udio izuzetno nizak. Pri visokim temperaturama sinteriranja ove vrste keramike nastaje vrlo ujednačena mikrostruktura. Zahvaljujući ujednačenoj mikrostrukturi oksidna keramika ima izuzetno dobra svojstva.

Primjeri jednokomponentnog sustava oksidne keramike su aluminij oksid (Al_2O_3), magnezij oksid (MgO), cirkonij oksid (ZrO_2), titan oksid (TiO_2).

Osim jednokomponentnih keramičkih materijala postoje i višekomponentni keramički materijali. Primjeri višekomponentnog sustava oksidne keramike su:

- miješana oksidna keramika (npr. aluminij titanat, olovo cirkonij-titanat),
- kompozitna keramika (npr. aluminij oksid ojačan cirkonij oksidom).

Skupini **neoksidne keramike** pripadaju materijali na temelju spojeva bora, ugljika, dušika i silicija (ovdje se ne ubrajaju ugljični proizvodi od amornog grafita) [19]. Najvažniji predstavnici neoksidne keramike jesu: silicij karbid (SiC), silicij nitrid (Si_3N_4), aluminij nitrid (AlN), bor-karbid (B_4C) i dr.

2.3. Općenito o aluminij oksidnoj keramici (Al_2O_3)

Aluminij oksidna (Al_2O_3) keramika je najvažniji materijal iz grupe oksidne keramike s obzirom na izuzetno široku primjenu. Najznačajnija svojstva aluminij oksidne keramike su:

- visoka gustoća (obzirom na druge vrste keramika),
- niska žilavost,
- visoka čvrstoća,
- visoka tvrdoća,
- temperaturna stabilnost,
- velika otpornost abrazijskom trošenju,
- dobar električni izolator,
- otpornost prema djelovanju agresivne okoline (osim ograničene otpornosti prema lužinama),
- korozijska postojanost pri povišenim temperaturama,
- niska cijena sirovine.

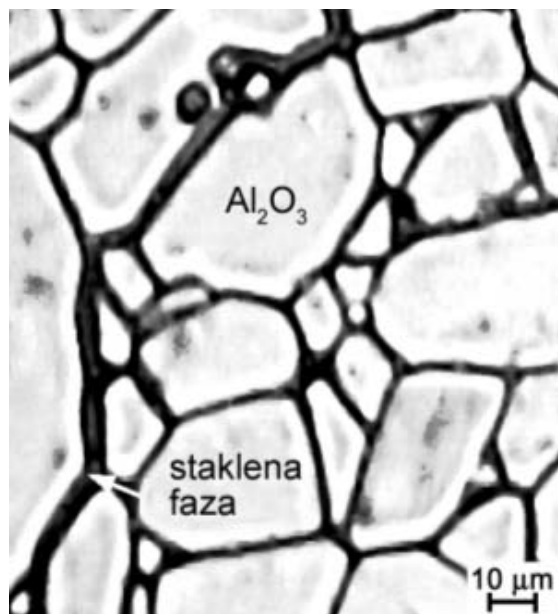
Zbog navedenih svojstava aluminij oksidna keramika primjenjuje se u sljedećim područjima:

- industriji sanitarija za brtvene elemente,
- elektrotehnici za izolacijske dijelove,
- elektronicima za supstrate,
- strojogradnji i izgradnji postrojenja za dijelove otporne na trošenje,
- kemijskoj industriji za dijelove otporne na koroziju, visoke temperature, paru, taline i trosku,
- mjernoj tehnici za zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama,
- medicini za implantante,
- za visokotemperaturnu primjenu poput sapnica za plamenik i nosače cijevi grijača.

U praksi se najčešće koristi aluminij oksidna keramika s udjelom aluminij oksida u području od 80 % do 99 %. Ovisno o udjelu aluminij oksida, aditiva, nečistoća i procesa sinteriranja mogu se dobiti različite strukture, a time i različita svojstva aluminij oksidne keramike (slika 2.1 i 2.2). Udjel aluminij oksida ne određuje mehanička svojstva jer ona ovise o pripremi praha za proizvodnju keramike.



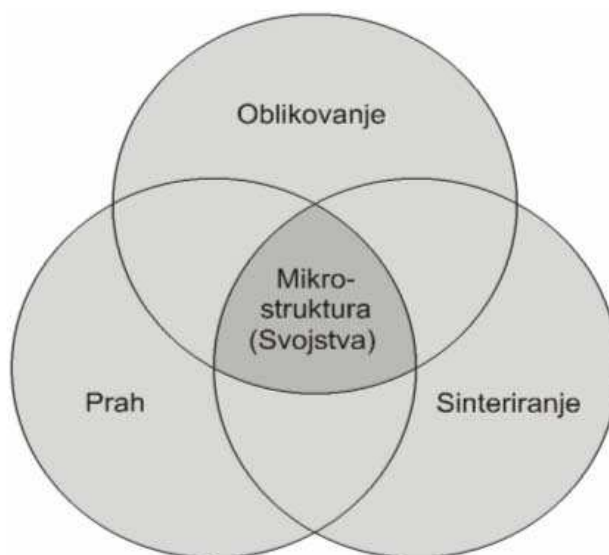
Slika 2.1. Mikrostruktura sitnozrnate aluminij oksidne keramike [19].



Slika 2.2. Mikrostruktura grubokristalne aluminij oksidne keramike [19].

2.4. Postupci proizvodnje keramike

Na slici 2.3 prikazani su elementi koji u procesu proizvodnje utječu na mikrostrukturu a time i na svojstva keramičkog materijala [19].



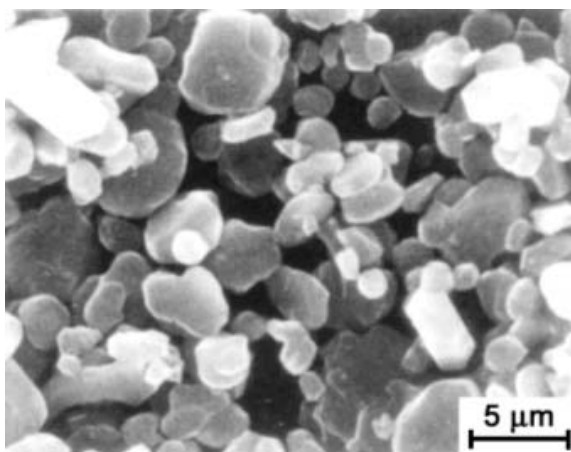
Slika 2.3. Utjecajni elementi na mikrostrukturu (svojstva) keramike [19].

U procesu proizvodnje prah, oblikovanje i proces sinteriranja određuju mikrostrukturu keramičkih materijala a time i njihova svojstva.

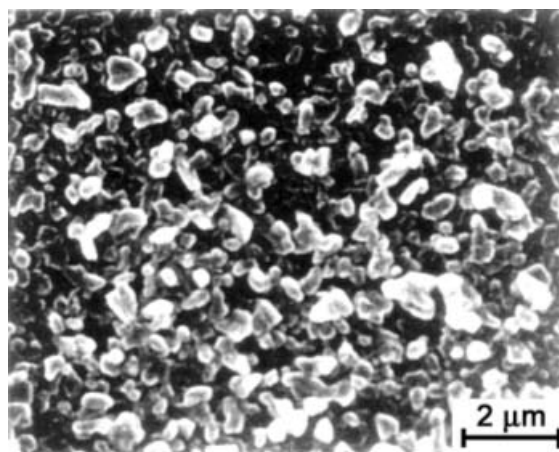
2.4.1. Sirovine i aditivi

Tehnička keramika dobiva se od čistih prirodnih minerala (oksida, nitrida, borida, karbida...) ili kemijskom sintezom elemenata kisika, dušika, ugljika, bora i silicija s metalima, na primjer: aluminijem, cirkonijem, titanom i njihovim legurama [20]. Pri tome su važna sljedeća svojstva:

- vrsta sirovine,
- čistoća,
- veličina zrna (slika 2.4 i 2.5),
- specifična površina,
- vrsta i količina pomoćnih sredstava (aditiva).



Slika 2.4. Grubozrnati Al_2O_3 [19].



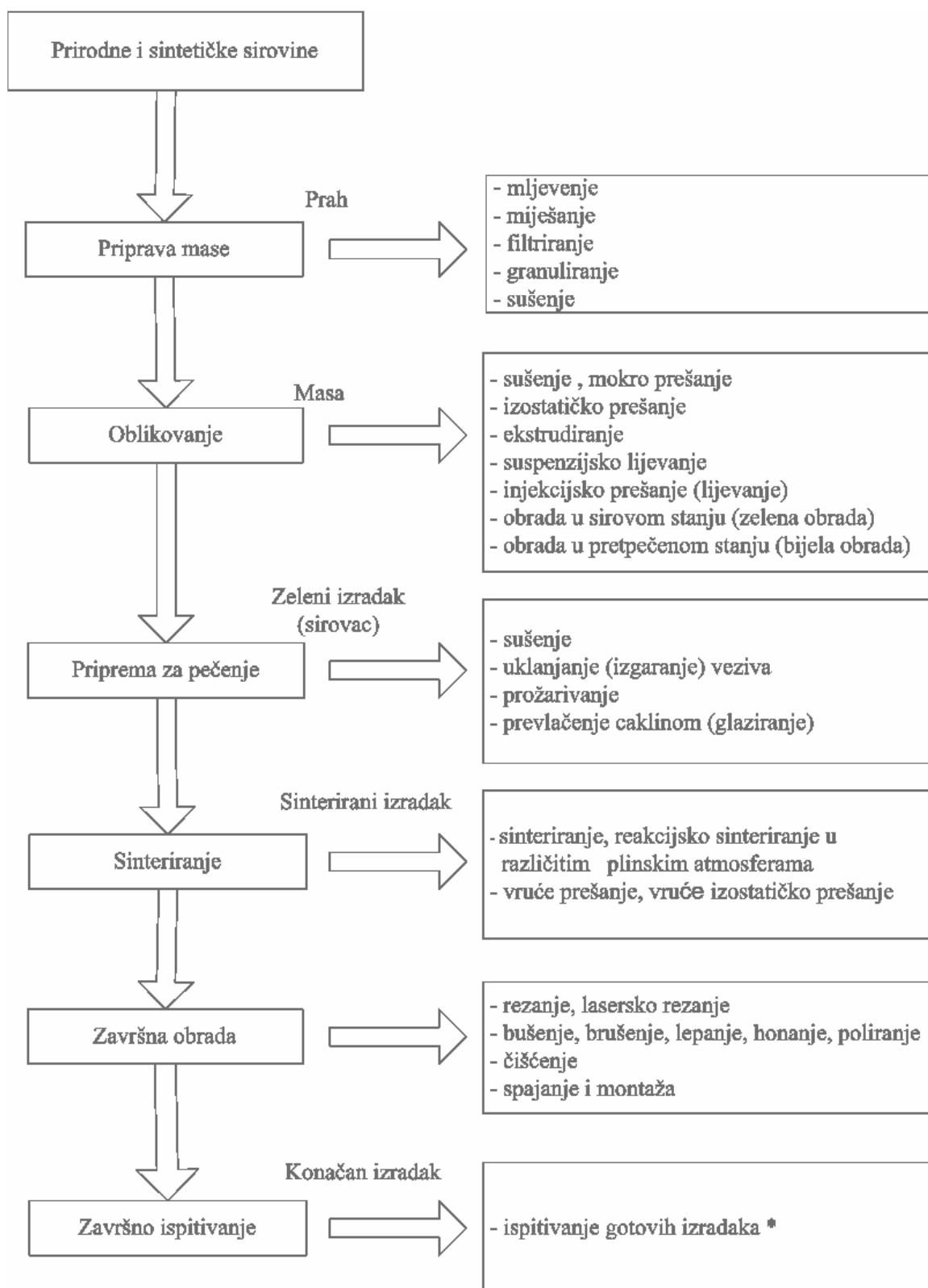
Slika 2.5. Finozrnati Al_2O_3 [19].

Pomoćna sredstva (aditivi) su:

- pomoćna sredstva za oblikovanje (uglavnom organske tvari):
 - sredstva za tečenje,
 - plastifikatori,
 - očvršćivači.
- pomoćna sredstva za sinteriranje (anorganske tvari – npr. MgO).

Tijek proizvodnje keramičkih materijala prikazan je u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Tijek proizvodnje keramičkih materijala [19].



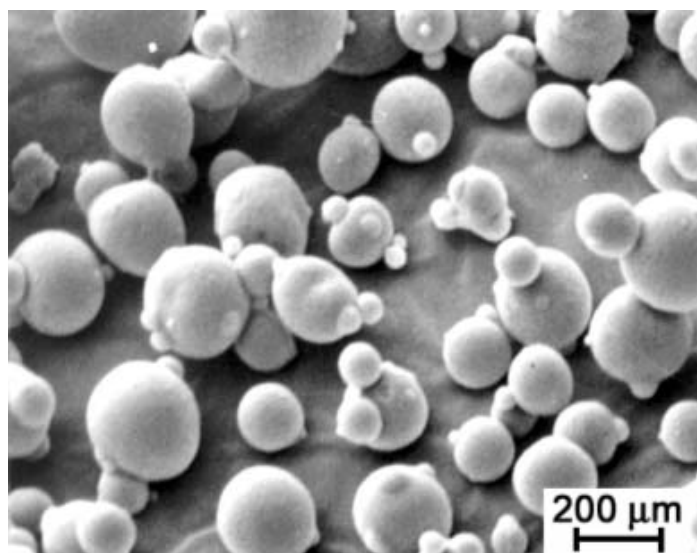
* - po specifičnim zahtjevima kupaca

2.4.2. Priprava mase za oblikovanje

Prva faza u proizvodnji keramičkih materijala je priprema mase za oblikovanje. Pri proizvodnji keramike može se koristiti već pripremljena masa za oblikovanje ili se masa priprema iz sirovine i aditiva.

I u jednom i u drugom slučaju ovisno o daljnjem postupku oblikovanja masa može biti pripremljena u sljedećim oblicima:

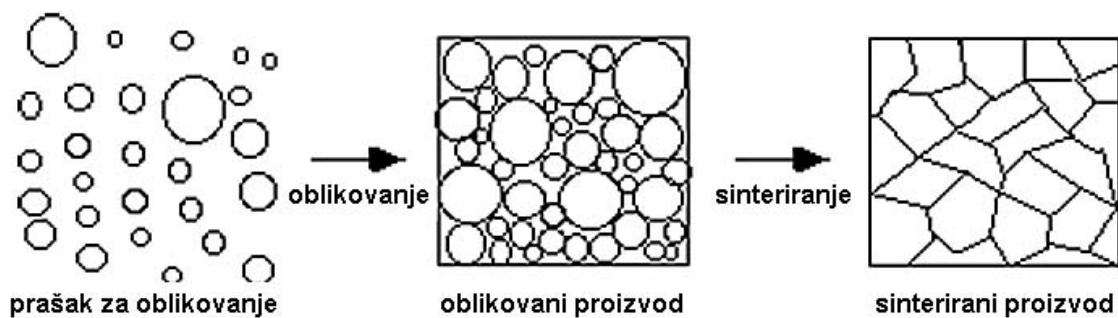
- u obliku suspenzije za lijevanje,
- u obliku praha za prešanje (slika 2.6),
- u obliku keramičkog tijesta za ekstrudiranje.



Slika 2.6. Granule Al_2O_3 za prešanje [19].

2.4.3. Oblikovanje

Oblikovanjem se postiže zgušnjavanje mase čime se dobiva dovoljna čvrstoća i oblik koji omogućuju daljnju obradu (slika 2.7). Pri postupcima oblikovanja važno je da se dobiju sirovci koji imaju jednaku gustoću i teksturu po cijelom presjeku. Ako bi prilikom oblikovanja dobili sirovce koji imaju različitu gustoću, postupkom pečenja (sinteriranja) pojaviti će se zaostala naprezanje i doći će do deformacije [19]. Izbor postupka oblikovanja ovisi o geometriji i veličini proizvoda, kao i o zahtjevima koji se pred njega postavljaju.



Slika 2.7. Zgušnjavanje mase oblikovanjem za daljnju obradu (sinteriranje [21]).

Postupci oblikovanja keramike mogu se podijeliti u nekoliko osnovnih skupina prema udjelu vode (tablica 2.2):

- prešanje (mokro i vlažno) – ugušćivanje oblikovane mase praha (granula), vlažnost 0-15%,
- plastično oblikovanje (ekstrudiranje i injekcijsko prešanje), vlažnost 15–25 %,
- lijevanje (suspenzijsko lijevanje, tlačno lijevanje i lijevanje folija), vlažnost > 25 %.

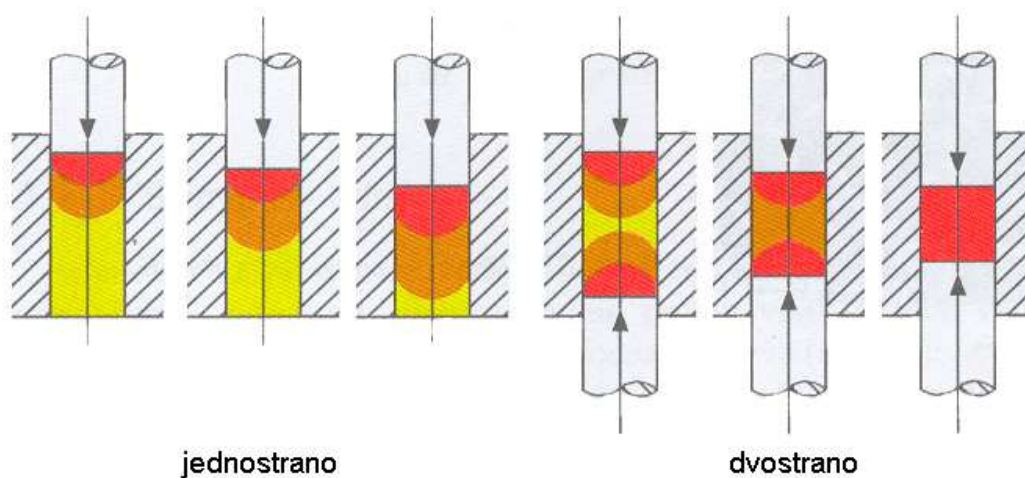
Tablica 2.2. Dobre i loše strane uobičajenih postupaka oblikovanja [19].

| Postupci oblikovanja | Dobre strane | Loše strane |
|--|---|--|
| Suspenzijsko lijevanje | <ul style="list-style-type: none"> ▪ kompleksni dijelovi (tankostijeni, nesimetrični) ▪ nizak trošak materijala | <ul style="list-style-type: none"> ▪ komplicirana reologija ▪ hrapave površine ▪ problematično stvaranje oblika ▪ ograničena tolerancija oblika ▪ široka tolerancija mjera |
| Tlačno lijevanje (u usporedbi sa suspenzijskim lijevanjem) | <ul style="list-style-type: none"> ▪ brzo stvaranje komada ▪ mali gubitci uslijed sušenja ▪ dobra dimenzijska stabilnost ▪ nema povratnog sušenja ▪ ne zahtijeva mnogo mjesta | <ul style="list-style-type: none"> ▪ skupi alati ▪ potrebne velike serije ▪ problematične organske otopine |
| Lijevanje folija | <ul style="list-style-type: none"> ▪ kontinuirana proizvodnja ▪ tanki slojevi ▪ dobra dimenzijska stabilnost ▪ velik proizvodni kapacitet | <ul style="list-style-type: none"> ▪ ograničena geometrija dijelova ▪ visoki investicijski troškovi ▪ nužno je sušenje |
| Injekcijsko prešanje | <ul style="list-style-type: none"> ▪ kompleksne geometrije ▪ uske tolerancije ▪ dobra ponovljivost (reproducibilnost) ▪ vrlo dobra kvaliteta površine ▪ oštre konture ▪ velik broj komada | <ul style="list-style-type: none"> ▪ visoki troškovi alata ▪ veliko trošenje alata ▪ ograničena veličina izradaka ▪ skupo uklanjanje veziva ▪ neuobičajeni gradijenti gustoće |
| Ekstrudiranje | <ul style="list-style-type: none"> ▪ kontinuirana proizvodnja ▪ velik proizvodni kapacitet ▪ dijelovi velikih duljina ▪ jeftina proizvodnja | <ul style="list-style-type: none"> ▪ izražene teksture ▪ nužno sušenje |
| Suho prešanje | <ul style="list-style-type: none"> ▪ automatizirani procesi ▪ dobra ponovljivost ▪ dobra dimenzijska stabilnost ▪ ograničeno sušenje ▪ jeftina izrada velikog broja komada | <ul style="list-style-type: none"> ▪ ograničenja geometrije dijelova ▪ mogući gradijenti gustoće ▪ skupi alati za oblikovanje ▪ skupa priprema praha |
| Mokro/vlažno prešanje (u usporedbi sa suhim prešanjem) | <ul style="list-style-type: none"> ▪ dijelovi kompliciranih geometrija ▪ ravnomjerna raspodjela gustoće | <ul style="list-style-type: none"> ▪ nužno sušenje ▪ slabo zgušnjavanje ▪ veće tolerancije |

2.4.3.1. Prešanje

Suho prešanje

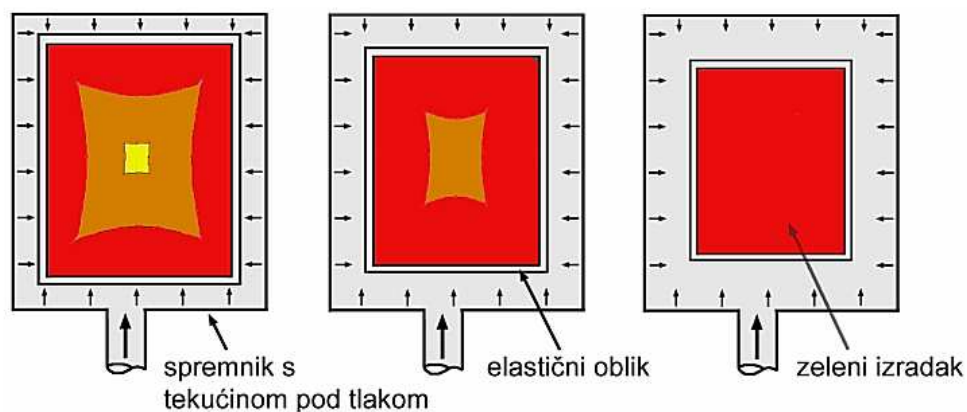
Suho prešanje koristi se uglavnom za izradu velikih oblika točno određenih dimenzija. Pri suhom prešanju sipljiv prah se zgušnjava u čeličnom kalupu koji ima oblik izratka. Slika 2.8 prikazuje jednostrani i dvostrani postupak suhog prešanja. Dvostruko prešanje je povoljnije, jer je područje zgušnjavanja jednoliko raspoređeno, kako se to može vidjeti na slici (siva područja).



Slika 2.8. Suho prešanje [19].

Izostatičko prešanje

Izostatičko prešanje, (slika 2.9), koristi se za dobivanje sirovaca jednostavnijih oblika koji su pogodni za daljnju preradu u sirovom stanju. Ovo oblikovanje koristi se za izradu raznih prototipova i maloserijskih proizvoda.



Slika 2.9. Izostatičko prešanje s područjima različitog zgušnjavanja [19].

Izradu određenih proizvoda moguće je potpuno automatizirati (svječice, kugle za mljevenje, manji klipovi, sapnice za zavarivanje).

Mokro / vlažno prešanje

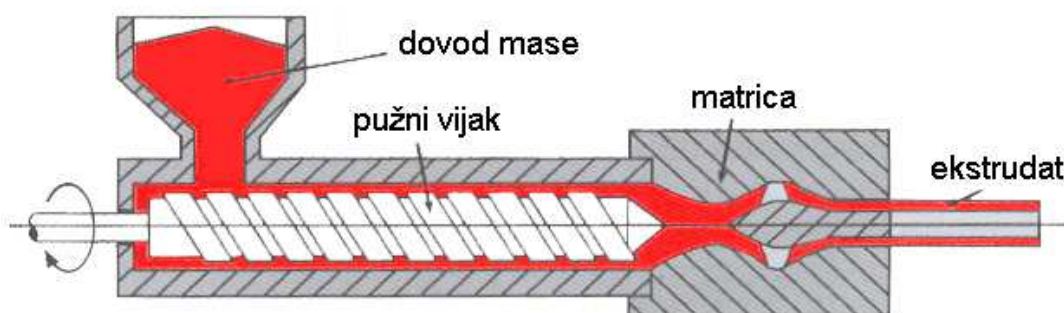
Mase sa vlažnošću od 10 % do 15 % pod utjecajem jednoosnih tlačnih opterećenja postaju tekuće i postižu ravnomjerno zgušnjavanje. Stupanj zgušnjavanja tih masa je s druge strane ograničen jer mogu podnijeti ograničena tlačna opterećenja. Njihov stupanj zgušnjavanja je manji nego u slučaju suhog prešanja. I ovdje se prije sinteriranja prešani dijelovi moraju sušiti.

Ovaj postupak prešanja koristi se pri izradi izradaka složenijeg oblika, npr. s navojima, utorima, bočnim rupama i slično.

2.4.3.2. Plastično oblikovanje

Ekstrudiranje

Kod ekstrudiranja homogena masa se preša kroz odgovarajuće kalupe (matrice). Slika 2.10 prikazuje postupak ekstrudiranja. Ovim postupkom mogu se posebno dobro proizvoditi razne osovine i cijevi.



Slika 2.10. Ekstrudiranje [19].

Injekcijsko prešanje

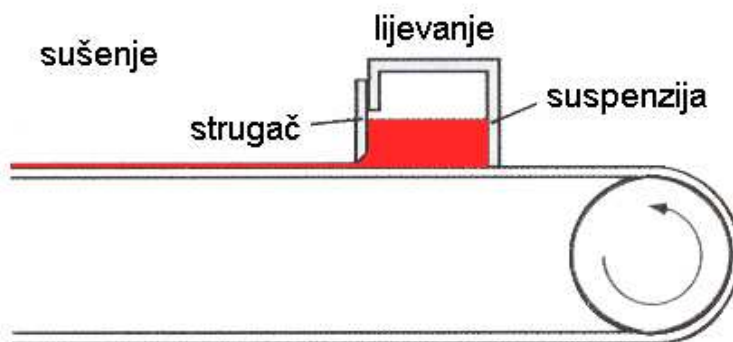
Prikladno je za masovnu izradu složenijih dijelova.

Lijevanje suspenzije

Pri lijevanju suspenzije keramička masa ulijeva se u gipsane kalupe. Metoda je jednostavna i koristi se za proizvodnju složenih dijelova i prototipova.

Lijevanje folija

Slika 2.11 shematski prikazuje postupak lijevanja tankih folija sa najvažnijim sastavnim dijelovima.



Slika 2.11. Lijevanje tankih folija [19].

Keramičke suspenzije s različitim dodacima lijevaju se na čelične beskonačne trake. U smjeru suprotnom od kretanja trake struji vrući zrak koji masu suši. Na kraju trake dobiva se zelena, fleksibilna folija. Ovim postupkom mogu se proizvesti keramički dijelovi debljine 0,25 do 1,0 mm.

2.4.4. Općenito o sinteriranju

Nakon postupaka oblikovanja kao što su lijevanje, plastično oblikovanje i prešanje proizvedeni sirovci (zeleni izradci), osim smjese keramičkog praha i aditiva, u pravilu sadrže i vlagu, i uglavnom organska, pomoćna sredstva za tečenje, plastificiranje i vezanje, kao i druge pomoćne tvari.

Svi sastojci koji bi mogli izgorjeti ili ishlapiti pri visokim temperaturama moraju se ukloniti iz sirovaca prije sinteriranja.

Budući da oblikovana masa sadrži vodu prvi postupak je uklanjanje vode sušenjem. U oblikovanoj vlažnoj masi sve su čestice okružene vodenim filmom, a uklanjanjem vode čestice se međusobno približavaju, te dolazi do smanjivanja volumena, što se naziva skupljanje zbog sušenja.

Što je veći sadržaj vlage u sirovcu skupljanje će biti veće. Ono ovisi o vrsti sirovine, o veličini zrna i o postupku oblikovanja.

Sušenje se mora provoditi polagano i prilagoditi se pojedinim keramičkim izradcima jer pri prebrzom sušenju može doći do deformacije ili pojava pukotina.

Iza sušenja slijedi uklanjanje preostalih sredstava za plastificiranje i očvršćivanje kao i ostalih organskih aditiva. To se obavlja uz određeno vrijeme, temperaturu, tlak i atmosferu.

Neki keramički materijali prije sinteriranja se podvrgavaju procesu prožarivanja (pretpečenja). Prožarivanje se obavlja uz malu brzinu skupljanja čime se povećava čvrstoća. Uzorci dobiveni nakon prožarivanja imaju bolja mehanička svojstva od sirovca, a lošija od sinteriranog materijala što omogućuje lakšu strojnu obradu.

Keramička veza, a time i veća čvrstoća, postiže se tek pečenjem pri visokim temperaturama (sinteriranjem) budući da u sirovom izratku postoje slabe veze između čestica. Sinteriranje je spajanje čestica pri visokoj temperaturi (slika 2.12) pri čemu se smanjuje poroznost i volumen keramičkih materijala (tzv. skupljanje zbog pečenja). Ono može biti vrlo različito za pojedine keramičke materijale (tablica 2.3). Uslijed toga procesom sinteriranja povećava se gustoća, čvrstoća i tvrdoća keramičkih materijala.

Tablica 2.3. Skupljanje nekih keramičkih materijala [19].

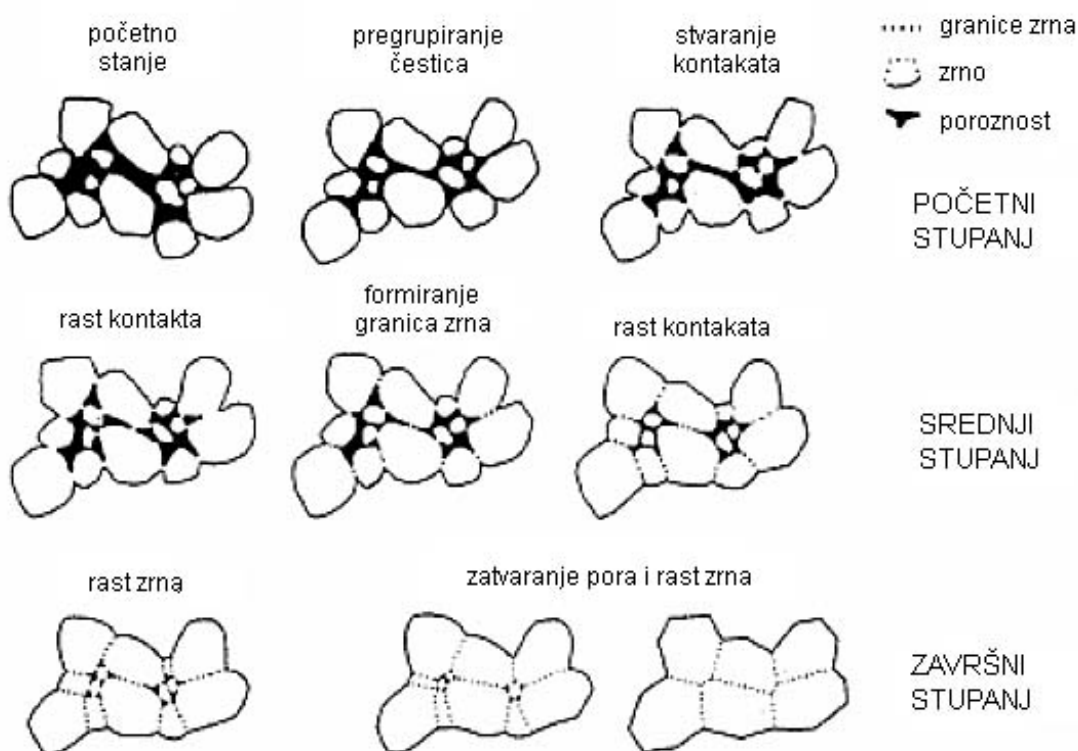
| Materijal | Skupljanje, S |
|---------------------|---------------|
| SISIC / RSIC* | ~ 0% |
| SSIC** | 18 – 20% |
| Porozni kordijerit | ~ 3% |
| Porculan od glinice | ~ 13 – 16% |
| Al_2O_3 | cca. 18% |
| ZrO_2 | ~ 25% |

* SISIC – reakcijski povezan silicijev karbid s infiltriranim silicijem

* RSIC – rekristalizirani silicijev karbid

** SSIC – silicijev karbid sinteriran bez tlaka

Sinteriranje se definira kao proces spontanog zgušnjavanja poroznog tijela pri visokim temperaturama pri kojima se smanjuje poroznost isprešanog praha uz istovremeno skupljanje otpreska i povećanje njegove mehaničke čvrstoće tijekom zagrijavanja.



Slika 2.12. Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [19].

Sinteriranje se provodi na visokim temperaturama (tablica 2.4) određeno vrijeme u plinskoj ili električnoj peći uz postepeno grijanje i hlađenje u odgovarajućoj atmosferi.

Tablica 2.4. Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [19].

| Keramika | Temperatura sinteriranja, [°C] |
|-------------------------|--------------------------------|
| Kvarcni porculan | oko 1300 |
| Steatit | oko 1350 |
| Kordijerit | 1350 – 1400 |
| Al_2O_3 | 1600 – 1800 |
| RSIC | 2300 – 2500 |
| SSIC | oko 1900 |
| Si_3N_4 | oko 1700 |

Temperature sinteriranja su oko $2/3 T_t$, tako da je izradak još u krutom stanju dok dolazi do difuzije atoma. U nekim stadijima sinteriranja može se javiti i talina. Veza među česticama ostvaruje se stvaranjem "vrata" na mjestu kontakta između čestica (slika 2.13).



Slika 2.13. Stvaranje "vrata" na mjestu kontakta između čestica [22].

2.4.5. Sinteriranje i mikrostruktura

Mikrostruktura ima zapaženu ulogu u određivanju svojstava. U tablici 2.5 je prikazana međusobna ovisnost svojstava o mikrostrukтури, odnosno, kakvu je mikrostrukturu potrebno postići ne bi li se postigla tražena svojstva.

Tablica 2.5. Željena mikrostruktura obzirom na tražena svojstva [23].

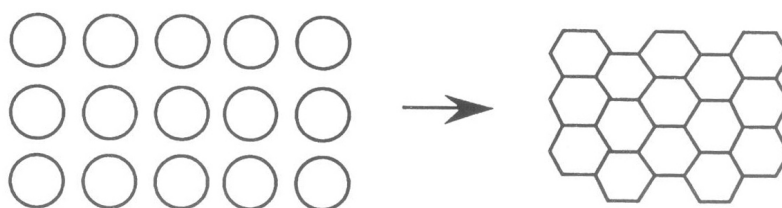
| Svojstvo | Željena mikrostruktura |
|--------------------------------------|---|
| Visoka čvrstoća | Mala veličina zrna, ravnomjerna mikrostruktura, bez napuklina |
| Visoka žilavost | DUPLEX mikrostruktura s velikim omjerom najvećeg i najmanjeg promjera određenog zrna |
| Velika otpornost na puzanje | Velika zrna i izostanak amorfne (nekristalne) faze na granicama zrna |
| Prozirnost (transparentnost) | Mikrostruktura bez pora sa zrnima koja su ili puno manja ili puno veća od valne duljine svjetlosti koja se odašilje |
| Mali dielektrični gubitak (izolator) | Mala, ravnomjerna zrna |
| Dobar promjenjivi otpornik | Kontrola sastava granica zrna |
| Katalizator | Vrlo velika površina |

Za razliku od metala i polimera koji se uglavnom tale, lijevaju, obrađuju odvajanjem čestica ili kuju u konačni oblik, proizvodnja keramike zahtijeva drugačiji pristup zbog svoje sklonosti puknućima i lomljenju. Samo se stakla i nekoliko keramika proizvodi taljenjem jer su temperature taljenja previsoke. Polazište u proizvodnji keramike su uglavnom fini prahovi koji se melju, miješaju i stavljaju u kalupe željenog oblika, te se zatim uz pomoć razolikih postupaka i naknadnom toplinskom obradom ili prožarivanjem prevode u čvrsti oblik. Unatoč činjenici da pojedinosti oko oblikovanja zelenih izradaka (ne prožarenih sirovaca) mogu imati veliki utjecaj na konačnu mikrostrukturu, u ovom dijelu neće biti naglašeni. Nakon oblikovanja dijelovi se prožaruju te sinteriraju.

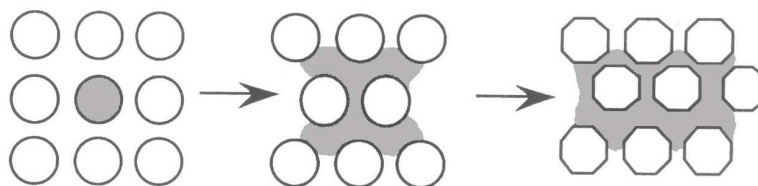
Sinteriranje je postupak prilikom kojeg se uslijed zagrijavanja nabijeni prah transformira u čvrsto, gusto keramičko tijelo. Sinteriranje je složena pojava prilikom koje se istovremeno odvija nekoliko procesa. Mnogi članci u literaturi o keramici posvećeni su razumijevanju i modeliranju postupka sinteriranja, ali nijedan nema odgovor kako postići teoretsku gustoću pri najnižoj mogućoj temperaturi. Glavna prepreka koja stoji na tom putu leži u činjenici da je

pokretačka sila za sinteriranje prilično mala u usporedbi s pokretačkom silom kod kemijskih reakcija gdje je ta sila veća za oko tisuću puta. Potpunu gustoću je teško postići ukoliko se ne obrati velika pažnja tijekom sinteriranja.

Sinteriranje se može odvijati uz ili bez pojave tekuće faze. Ukoliko se sinteriranje odvija bez pojave tekuće faze onda se ono naziva sinteriranje u krutoj fazi (slika 2.14), a ukoliko se prilikom sinteriranja pojavi tekuća faza onda se ono naziva sinteriranje u tekućoj fazi (slika 2.15).



Slika 2.14. Sinteriranje u krutoj fazi [23]



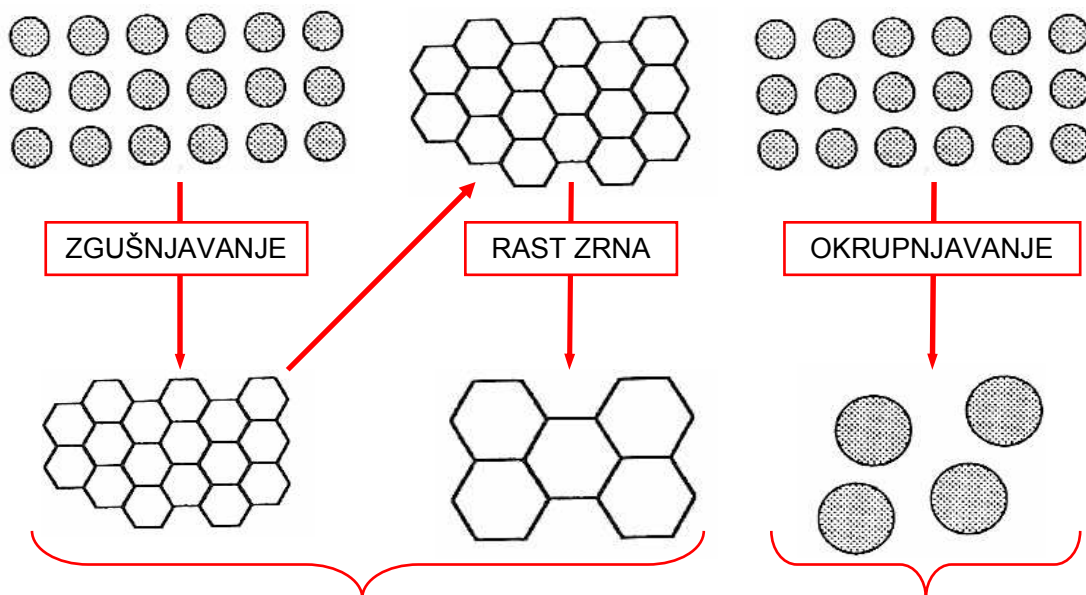
Slika 2.15. Sinteriranje u tekućoj fazi [23]

2.4.6. Sinteriranje u krutoj fazi

Pokretačka sila tijekom suhog sinteriranja je redukcija površinske energije. Smanjenje površinske energije može se postići na dva načina [23]:

- redukcijom na ukupnoj površini porastom prosječne veličine zrna, što vodi procesu OKRUPNJAVANJA
- i/ili uklanjanjem sučelja kruto/plinovito i stvaranjem granica zrna iza čega slijedi rast zrna što vodi procesu ZGUŠNJAVANJA (slika 2.16).

Obično su oba mehanizma u kompeticiji. Ako je proces zgušnjavanja dominantniji, pore će postajati manje i s vremenom će nestati i rezultat će kompaktnim skupljanjem. Ako je proces okrupnjavanja brži, s vremenom će i pore i zrna postati veće (slika 2.16).



a) ZGUŠNJAVANJE nakon toga slijedi RAST ZRNA b) OKRUPNJAVANJEM rastu velika zrna na račun malih.

Slika 2.16. Shematski prikaz dva moguća načina kojima čestice uslijed sinteriranja mogu sniziti svoju energiju: a) zgušnjavanje, b) okrupnjavanje [23].

Da bi se razumjela zbivanja tijekom procesa sinteriranja potrebno je mjeriti skupljanje, veličinu zrna i pora u ovisnosti o varijablama sinteriranja (kao što su: vrijeme, temperatura i početna veličina čestica). Ako je skupljanje oblikovanog uzorka jednoliko, gustoća će mu rasti s vremenom.

Najbolji način određivanja skupljanja (zgušnjavanja) je mjerenje gustoće sinteriranog uzorka (najčešće se prikazuje kao postotak teoretske gustoće) u ovisnosti o vremenu sinteriranja ili mjerenjem promjene dimenzije.



Mjerenje dimenzije se najčešće provode dilatometrom. Duljina oblikovanog uzorka mjeri se ovisno o vremenu pri određenoj temperaturi.

2.5. Svojstva tehničke keramike

Zbog specifičnih svojstava keramičkih materijala koja često nisu dostižna ostalim materijalima (tablica 2.6) keramički proizvodi imaju široku primjenu.

Tablica 2.6. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera [19].

| | Keramika | Metal | Polimeri |
|---------------------------------|----------|-------|----------|
| Tvrdoća | ↑ | ↓ | ↓ |
| Modul elastičnosti | ↑ | ↑ | ↓ |
| Otpornost na visoke temperature | ↑ | ↓ | ↓ |
| Toplinska rastezljivost | ↓ | ↑ | ↑ |
| Duktilnost | ↓ | ↑ | ↑ |
| Otpornost na koroziju | ↑ | ↓ | ↓ |
| Otpornost na trošenje | ↑ | ↓ | ↓ |
| Električna vodljivost | ↑↓ | ↑ | ↓ |
| Gustoća | ↓ | ↑ | ↓ |
| Toplinska vodljivost | ↑↓ | ↑ | ↓ |

 Tendencija k višim vrijednostima
  Tendencija k nižim vrijednostima

Dobra svojstva tehničke keramike su:

- velika tvrdoća,
- velika čvrstoća,
- visoke dopuštene temperature primjene,
- stabilnost oblika (specifična krutost),
- korozijska postojanost, otpornost na kemijske utjecaje bilo koje vrste,
- otpornost na atmosferilije,
- otpornost na trošenje,
- vrlo dobra električna izolacijska svojstva,
- dielektrična i feroelektrična svojstva,
- mala gustoća,
- mala i velika toplinska vodljivost.

Nedostaci tehničke keramike općenito su:

- mala žilavost – visoka krhkost,
- niska otpornost toplinskom umoru (šoku),
- niska vlačna čvrstoća,
- velika rasipanja vrijednosti za svojstva,
- visoki troškovi sirovina i postupaka oblikovanja.

U odnosu na metalne materijale, tehnička keramika posjeduje sljedeća svojstva:

- viša tvrdoća, posebno na povišenim temperaturama,
- viša tlačna i savojna čvrstoća, posebno na povišenim temperaturama,
- otpornost puzanju,
- viši modul elastičnosti - krutost,
- niža toplinska i električna provodnost - bolja izolacijska svojstva,
- visoka otpornost trošenju,
- visoka kemijska postojanost prema različitim medijima,
- niska gustoća,
- niža toplinska rastezljivost,
- dugoročnija, sigurna opskrba sirovinama.

Već prema sastavu i pripravi sirovine, kao i prema načinu oblikovanja i vrsti pečenja, svojstva pojedinih proizvoda mogu se u velikoj mjeri prilagoditi predviđenoj namjeni.

2.6. Mehanika fluida

2.6.1. Viskoznost i Newtonov zakon viskoznosti

Svojstvo otpornosti fluida prema smičnoj ili kutnoj deformaciji zove se *viskoznost*. Predstavlja mjeru unutrašnjeg trenja, koje djeluje kao otpor na promjenu položaja molekula pri strujanju fluida kada se oni nalaze pod

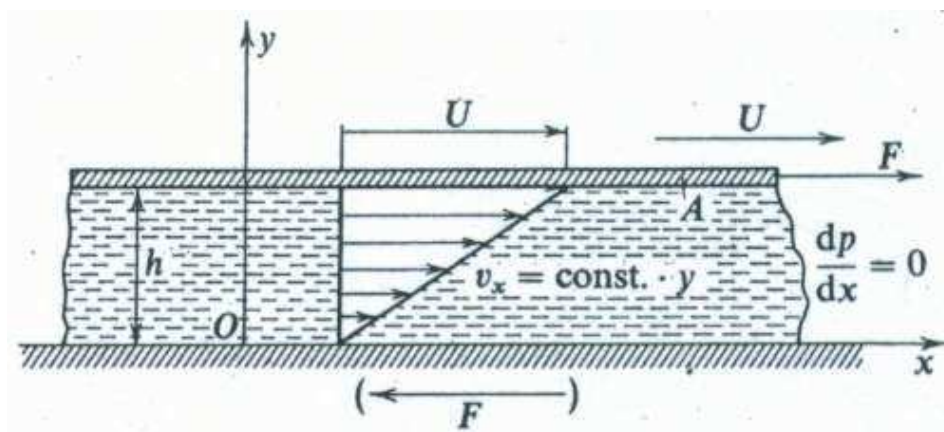
djelovanjem smičnog naprezanja. Veličina unutrašnjeg trenja je u idealnom slučaju ovisna jedino o tlaku i temperaturi. U tom slučaju je uspostavljena brzina smicanja između pokretnih ravnina u fluidu, proporcionalna smičnom naprezanju.

Recipročno svojstvo viskoznosti je *fluidnost* ili svojstvo tečenja, povezano s nazivom fluid ili tekućina.

Viskoznost se manifestira u jednostavno zamišljenom eksperimentu kojega je model prikazan na slici 2.17. Između dviju paralelnih ravnih ploča, razmaknutih za udaljenost h i dovoljno velikih površina da se učinci rubova mogu zanemariti, nalazi se fluid. Donja ploča miruje, a gornja, površine A , pod djelovanjem sile F giba se paralelno sa svojom ravninom brzinom U . Kao prvi rezultat eksperimenta pokazuje se da se čestice fluida lijepe ili prijanjaju uz krutu stjenku tako da čestice fluida uz donju ploču na slici 2.17 miruju, a one uz gornju ploču gibaju se istom brzinom U kao i ploča. Ako udaljenost h između ploča nije prevelika, ili ako brzina U nije previsoka, i ako nema uzdužnog gradijenta tlaka, tj. $dp/dx = 0$, eksperiment pokazuje da se u fluidu uspostavlja linearni profil brzine od 0 do U , prikazan na slici 2.17, da je sila F proporcionalna mjernom broju površine A gornje ploče, brzini U i obrnuto proporcionalna udaljenosti ploča h . Ako se koeficijent proporcionalnosti označi sa μ , izloženi rezultat eksperimenta, valjan za veliku grupu fluida, izražava se u obliku *Newtonova zakona viskoznosti*

$$F = \mu \frac{AU}{h}, \quad (1)$$

gdje koeficijent μ nosi naziv dinamički koeficijent viskoznosti ili, jednostavno, dinamička, ili apsolutna, ili molekularna viskoznost, s dimenzijom $[\mu] = ML^{-1}T^{-1}$, dakle $[\mu]_{SI} = kg/ms = Ns/m^2 = Pas$. [24]



Slika 2.17. Raspored eksperimenta za prikaz Newtonova zakona viskoznosti [24]

Brzina U i udaljenost h u opisanom pokusu moraju biti ograničeni da bi se osiguralo *slojevito* ili *laminarno strujanje*. Laminarnost strujanja nije stabilna pojava i pri višim brzinama U ili većim razmacima h između ploča strujanje postaje *turbulentno* s osjetnim fluktuacijama brzine strujanja i intenzivnim miješanjem makroskopskih gromada čestica fluida između udaljenih slojeva. Za turbulentni režim strujanja nije valjan Newtonov zakon viskoznosti definiran izrazom (1).

Za laminarno strujanje uvjet je da se izmjene čestica fluida između bliskih slojeva zbivaju u mikroskopskom, molekularnom mjerilu.

Sila F , prenosi se kroz slojeve fluida do donje ploče, jer je čitav fluid u prostoru između ploča u kontinuiranom deformiranju. Zbog linearnog profila brzine strujanja (slika 2.17), brzina deformiranja fluida je konstantna, pa je i tangencijalna (smična) sila F u svakom sloju ista (npr. ako se gornja ploča na slici 2.17 giba brzinom $U/2$ na udaljenosti $h/2$ od donje ploče, daje istu silu F), tako da je svaki sloj fluida u stanju smičnog naprezanja koje ostaje konstantno u prostoru između dvije ploče. Izraz

$$\tau_{yx} = \frac{F}{A} = \mu \frac{U}{h}, \quad (2a)$$

drugi je oblik Newtonova zakona viskoznosti.

$$\begin{aligned} \tau &= \mu \frac{dv}{dz} (N / mm^2) \\ F_\tau &= \mu A \frac{dv}{dz} (N) \\ \nu &= \frac{\mu}{\rho} (m^2 / s) \end{aligned} \quad (2b)$$

μ - koeficijent proporcionalnosti koji se naziva dinamički koeficijent viskoznosti (za newtonske tekućine je konstanta),

dv/dz - gradijent brzine u smjeru okomitom na strujanje = brzina deformacije,

ν - kinematički koeficijent viskoznosti (mijenja se promjenom temperature).

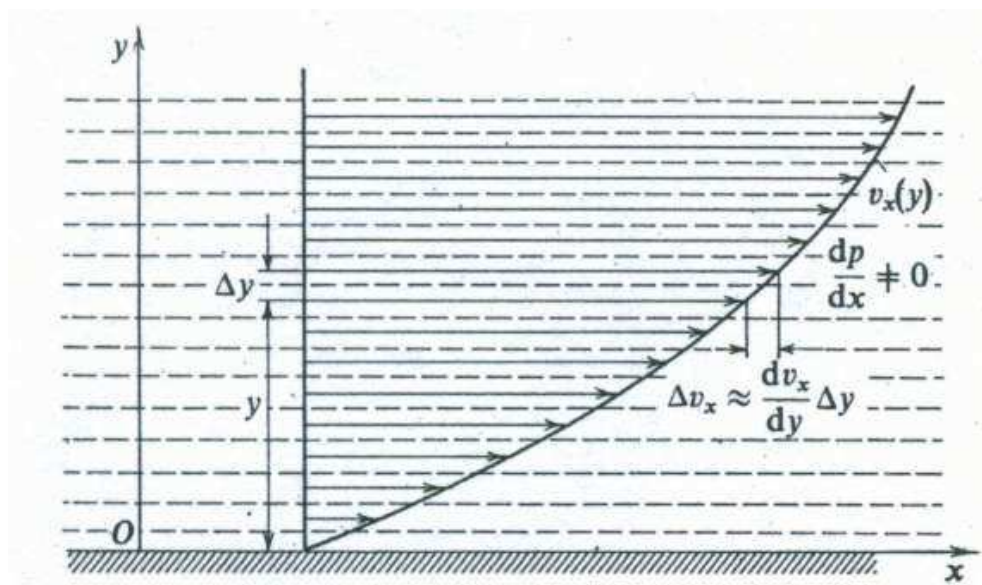
Fluidnost Φ je veličina recipročna dinamičkom koeficijentu viskoznosti s dimenzijom $[\Phi] = M^{-1}LT$, dakle $[\Phi]_{SI} = m^2/Ns = 1/Pas$.

$$\Phi = \frac{1}{\mu}, \quad (3)$$

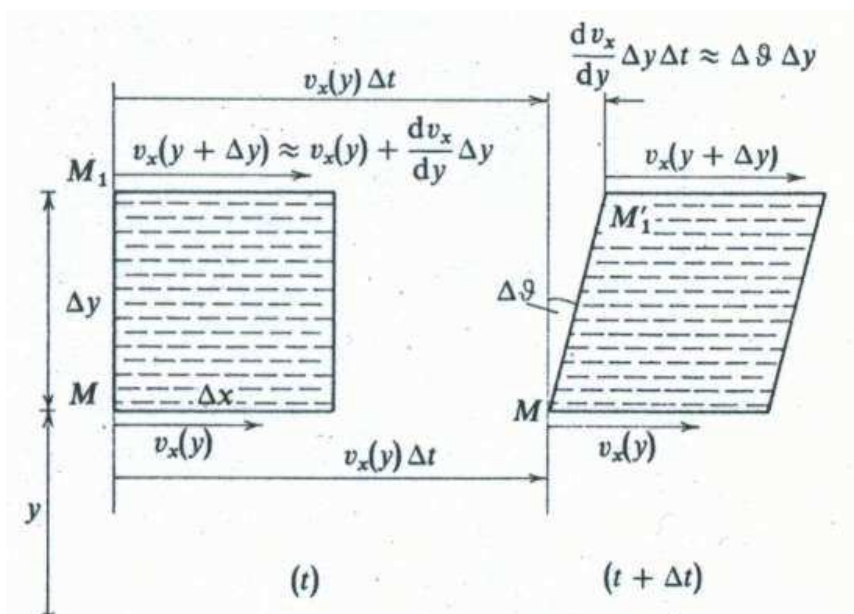
U paralelnom pravocrtnom laminarnom strujanju s proizvoljnim profilom brzine, koji se ne mijenja s vremenom (slika 2.18), razmatranja koja su pratila opisani eksperiment, mogu se primijeniti na element fluida debljine Δy , preko kojeg brzina strujanja linearno raste za $\Delta v_x \approx (dv_x/dy)\Delta y$. Taj prirast brzine odgovara brzini U u izrazu (1), a debljina Δy udaljenosti h , i kada $\Delta y \rightarrow 0$, za tangencijalno naprezanje uzduž sloja na udaljenosti y dobiva se izraz:

$$\tau_{yx} = \mu \frac{dv_x}{dy}. \quad (4)$$

Izraz (4) je općenitiji oblik Newtonova zakona viskoznosti za proizvoljan profil brzine paralelnoga pravocrtnoga laminarnog strujanja. Derivacija dv/dy u izrazu (4) predstavlja brzinu kutne deformacije elementa fluida.



Slika 2.18. Nelinearni profil brzine paralelnog pravocrtnog laminarnog strujanja [24]



Slika 2.19. Uz izvod brzine kutne deformacije pri paralelnom pravocrtnom laminarnom strujanju [24]

U laminarnom strujanju proizvoljnog profila brzine, prikazanom na slici 2.18, uz $v_x = v_x(y)$ i $v_y = v_z \equiv 0$, formira se u točki M , kao jednim od vrhova, pravokutni element fluida s bridovima $\Delta y = MM_1$ i Δx . Budući da točka M_1 brida Δy ima veću brzinu od točke M za približan iznos $(dv_x/dy)\Delta y$ (slika 2.19), taj brid, prvobitno u vertikalnom položaju u trenutku t , zauzet će u trenutku $(t + \Delta t)$ kosi položaj M'_1M , otklonjen od vertikale za kut $\Delta\varphi \approx (dv_x/dy)\Delta y\Delta t/\Delta y$. Ako je smanjenje prvobitnoga pravog kuta između bridova Δx i Δy pozitivna kutna (smična) deformacija, tada je brzina kutne deformacije elementa fluida, definirana u točki M i u trenutku t , dana izrazom

$$\frac{d\varphi}{dt} = \lim_{\substack{\Delta t \rightarrow 0 \\ \Delta x \rightarrow 0 \\ \Delta y \rightarrow 0}} \frac{\Delta\varphi}{\Delta t} = \lim_{\substack{\Delta t \rightarrow 0 \\ \Delta x \rightarrow 0 \\ \Delta y \rightarrow 0}} \frac{\left(\frac{dv_x}{dy}\Delta y\Delta t\right)/\Delta y}{\Delta t} = \frac{dv_x}{dy},$$

s dimenzijom

(5)

$$\left[\frac{d\varphi}{dt}\right] = \left[\frac{dv_x}{dy}\right] = T^{-1}, \text{ dakle } \left[\frac{d\varphi}{dt}\right]_{SI} = \left[\frac{dv_x}{dy}\right]_{SI} = \\ = \text{rad/s } (\equiv 1/s).$$

Pomoću jednakosti (5), Newtonov zakon viskoznosti definiran jednačbom (4) može se izraziti u obliku:

$$\tau_{yx} = \mu \frac{d\gamma}{dt}, \quad (6)$$

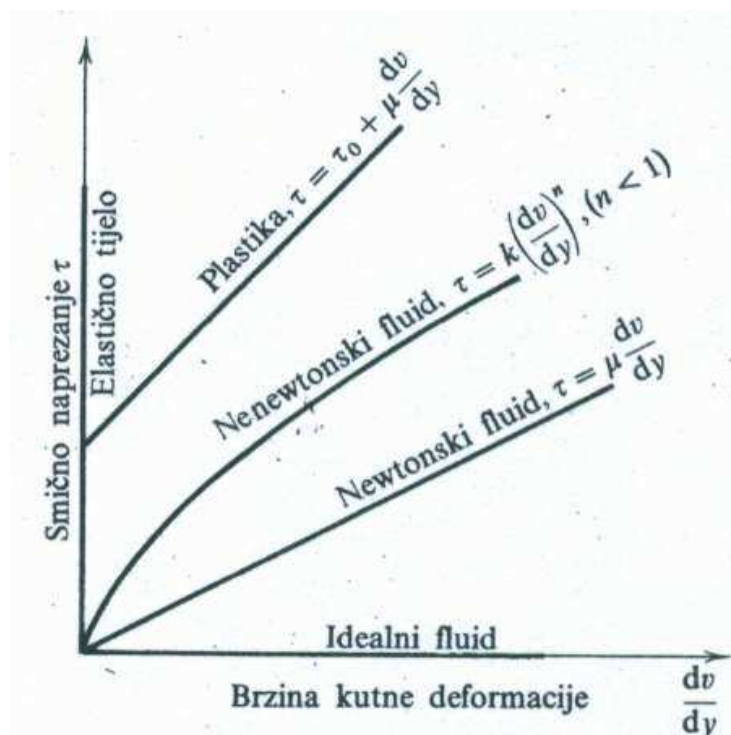
što znači da je smično naprezanje u fluidu proporcionalno brzini kutne deformacije. Taj je zakon analogan Hookeovu zakonu za elastična tijela, prema kojem je smično naprezanje u elastičnom tijelu proporcionalno kutnoj deformaciji. [24]

2.6.2. Reologija

Grana mehanike koja se bavi modelima neprekidnih sredina različitih tipova odnosa naprezanja, deformacije i brzine deformacije zove se *reologija*. Na slici 2.20 prikazan je reološki dijagram različitih modela neprekidne sredine, u kojem je smično naprezanje τ nanoseno na bazi brzine kutne deformacije dv/dy . [24]

2.6.2.1. Newtonski fluidi

Fluidi koji slijede linearni odnos naprezanja i brzine kutne deformacije prema Newtonovu zakonu viskoznosti, izraz (4) ili (6), zovu se *newtonski fluidi*. Za Newtonovske fluide tangencijalna naprezanja su proporcionalna gradijentu brzine, nagib pravca ovisi o dinamičkom koeficijentu viskoznosti. Voda, ulja, zrak i ostale kapljevine i plinovi, koji se najčešće susreću u tehnici, newtonski su fluidi. [24, 25]



Slika 2.20. Reološki dijagram nekkih modela neprekidne sredine [24].

2.6.2.2. Nenewtonski fluidi

Pravac iz ishodišta, u dijagramu na slici 2.20, prikazuje reološku jednadžbu newtonskog fluida (4). Reološka jednadžba nenewtonskog fluida ima oblik:

$$\tau = k \left(\frac{dv}{dy} \right)^n. \quad (7)$$

Kod nenewtonskih fluida viskoznost ovisi, osim o temperaturi i tlaku, još i o brzini smicanja (deformiraju se nelinerano – tangencijalna naprezanja nisu proporcionalna tangencijalnim deformacijama). Pošto je pojam viskoznosti u biti definiran Newtonovim zakonom kao faktor proporcionalnosti, označava se tako samo ona vrijednost ovog faktora koja vrijedi za određenu brzinu, kao prividna viskoznost. Do takvog načina tečenja dolazi kada su koloidne čestice prisutne u newtonskom fluidu vrlo velike molekule nepravilnog oblika i koje se pod djelovanjem nastalih smičnih sila, pri visokim brzinama smicanja, deformiraju i usmjeravaju u pravcu strujanja. Ovo ponašanje, pad viskoznosti pri porastu brzine smicanja, označava se kao takozvana strukturna viskoznost. [24, 25]

2.6.2.3. Plastične tvari

Za plastične tvari tangencijalna naprezanja moraju premašiti određenu veličinu τ_0 da bi se nakon toga ponašale kao fluid, pa je reološka jednadžba plastike:

$$\tau = \tau_0 + \mu \frac{dv}{dy} \quad (8)$$

2.6.2.4. Idealni fluid

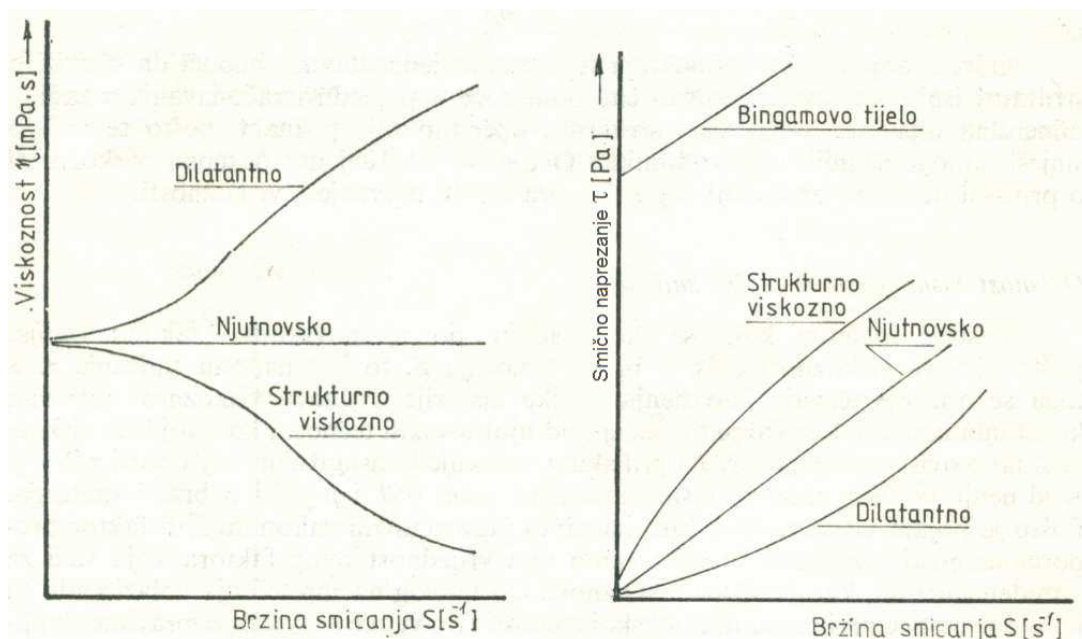
Idealni fluid, koji je ranije definiran kao umjetni kontinuum bez smičnih naprezanja, u reološkom dijagramu na slici 2.20 prikazan je apscisom dijagrama. Prema tome, idealnom fluidu je oduzeto svojstvo otpornosti protiv kutne deformacije, tj. idealni fluid nema viskoznosti i za njega je $\mu = 0$. (uslijed djelovanja vanjskih sila ne javljaju se posmična (tangencijalna) naprezanja) [25].

2.6.2.5. Elastično tijelo

Elastično tijelo prikazano je ordinatom u reološkom dijagramu na slici 2.20, jer je brzina njegove kutne deformacije dv/dy jednaka nuli. [24]

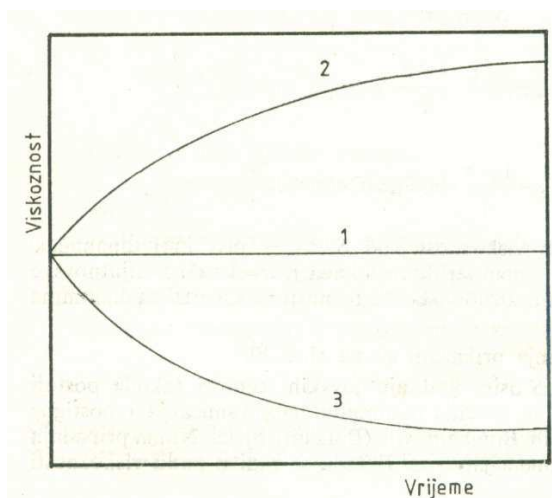
2.6.2.6. Binghamova tijela

Linearna veza između prividne dinamičke viskoznosti i brzine smicanja osim kod newtonskih fluida, također postoji još i kod drugih tvari kada se savlada minimalno smično naprezanje i postigne ustaljenost tečenja kod takozvanih Binghamovih tijela (slika 2.21). Ako brzina smicanja raste eksponencijalno sa temperaturom, tada se radi o padu viskoznosti sa porastom smičnog naprezanja. Takve materije se u užem smislu označavaju kao strukturnoviskozni fluidi. Suprotno ponašanje, tj. očvršćavanje sa porastom smičnog naprezanja, označava se kao dilatantnost (dilatantni fluidi). [25]



Slika 2.21. Graf tečenja različitih nenevtonskih fluida [25].

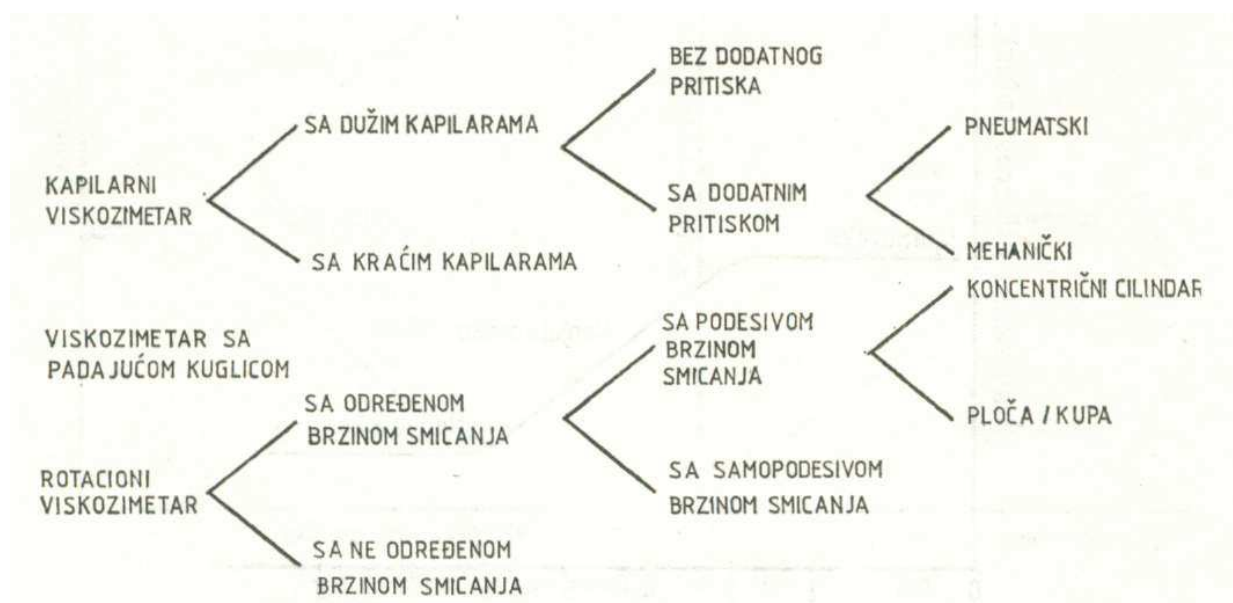
Binghamova tijela odstupaju od linearnih ponašanja isticanja te se također karakteriziraju kao kvazi-elastične materije. Pored ovisnosti viskoznosti o smičnom naprezanju većina nenevtonskih materija pokazuje takvo ponašanje po kojem se njihova prividna viskoznost mijenja sa vremenom trajanja smičnog naprezanja. Ovi fenomeni su, kako je prikazano slikom 2.22 označeni kao reopektantni, odnosno tiksotropni, ovisno o tome da li viskoznost raste ili opada [25]. Ukoliko se viskozitet takvih sustava s vremenom smanjuje govorimo o tiksotropnim sustavima, a ukoliko im se viskozitet s vremenom povećava govorimo o reopektantnim sustavima.



Slika 2.22. Ovisnost prividne viskoznosti o vremenu trajanja stalnog smičnog naprezanja (1 — newtonski fluid, 2 — reopektantni sustavi, 3 — tiksotropni sustavi) [25].

2.6.3. Određivanje viskoznosti

Zbog izražene ovisnosti o temperaturi mora se kod svakog podatka o viskoznosti navesti temperatura mjerenja. Obično se mjerenja obavljaju pri tlaku od oko 1 bar da tekućina ne bi u uslovima mjerenja pokazala strukturnu viskoznost. Viskoznost se određuje u viskozimetrima sa kapilarama, padajućim kuglicama i rotacijskim viskozimetrima (Slika 2.23). [25]



Slika 2.23. Vrste viskozimetara [25].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprava suspenzija

Za pripravu suspenzije korišten je Al_2O_3 praha (visoke čistoće, C90, Alcan Chemicals, Ohio). Prema deklaraciji proizvođača prosječna raspodjela veličine čestica korištenog Al_2O_3 praha je $0,9 \mu\text{m}$.

U prvom nizu eksperimenata pripravljene su tri 70%-tne Al_2O_3 suspenzije uz različiti udjel disperzanta. Kao disperzant korišten je amonij polimetakrilat, pod trgovačkim nazivom Darvan. Maseni udio Darvana (disperzanta) je izražen preko ukupne mase Al_2O_3 praha (slika 3.1). Sastav pripremljenih suspenzija uz dodatak Darvana (disperzanta) prikazan je u tablici 3.1.

U drugom nizu eksperimenata pripravljene su tri 70%-tne Al_2O_3 suspenzije koje imaju isti udjel Darvana kao i suspenzije iz prvog niza eksperimenata, razlika je samo u dodatku spinela. Sve pripravljene suspenzije iz drugom niza eksperimenata sadrže istu količinu spinela. U tablici 3.2 je prikazan sastav pripremljenih suspenzija uz dodatak Darvana kao disperzanta i spinela (MgAl_2O_4) kao pomoćnog sredstva. Spinel smanjuje abnormalan rast kristalnog zrna.

Tablica 3.1. Sastav prve grupe pripremljenih suspenzija iskazan u masenim udjelima (w, %).

| Suspenzija | w, % | | |
|------------|-------------------------|----------------------|---------|
| | Al_2O_3 | H_2O | Darvan* |
| 1 | 70 | 30 | 0,2 |
| 2 | 70 | 30 | 0,3 |
| 3 | 70 | 30 | 0,4 |

* preračunato na masu Al_2O_3 praha

Tablica 3.2. Sastav druge grupe pripremljenih suspenzija sa spinelom iskazan u masenim udjelima (w, %).

| Suspenzija | w, % | | | |
|------------|-------------------------|----------------------|---------|---------|
| | Al_2O_3 | H_2O | Darvan* | Spinel* |
| 1 | 70 | 30 | 0,2 | 0,08 |
| 2 | 70 | 30 | 0,3 | 0,08 |
| 3 | 70 | 30 | 0,4 | 0,08 |

*preračunato na masu Al_2O_3 praha



Slika 3.1. Određivanje masenog udjela pojedinih elemenata u suspenziji.

Nakon pripreve suspenzija slijedi homogenizacija. Za miješanje, odnosno homogenizaciju Al_2O_3 suspenzija korišten je planetarni kuglični mlin (Pulverisette 6, Fritsch, Germany) sa keramičkim kuglicama (slika 3.2). Suspenzije su priređene dodavanjem deionizirane vode, Darvana i na kraju Al_2O_3 praha u planetarni kuglični mlin (gdje se nalaze 10 keramičkih Al_2O_3 kuglica). Suspenzije su homogenizirane tijekom 90 min pri 300 okr/min.



Slika 3.2. Planetarni kuglični mlin (Pulverisette 6, Fritsch, Germany).

Nakon homogenizacije mjehurići zraka uklonjeni su u eksikatoru tijekom 5 min (slika 3.3), potom u ultrazvučnoj kupelji tijekom 5 min (slika 3.4) te ponovo u eksikatoru tijekom 5 min. Svi ovi koraci provode se u cilju postizanja što homogenije suspenzije bez prisustva mjehurića zraka kako bi rezultati reoloških mjerenja bili što pouzdaniji.



Slika 3.3. Uklanjanje mjehurića zraka u eksikatoru.



Slika 3.4. Uklanjanje mjehurića zraka u ultrazvučnoj kupelji.

Nakon homogenizacije izmjerena je pH vrijednost suspenzija koja je varirala u intervalu od 8 do 9 (slika 3.5).



Slika 3.5. Mjerenje pH vrijednosti suspenzije.

3.2. Određivanje reoloških karakteristika Al_2O_3 suspenzija

Nakon što su pripremljene 70%-tne suspenzije s različitim udjelima disperzanta i nakon što su homogenizirane, 14 mL suspenzije se prenese u cilindar rotacijskog viskozimetra (Brookfield DV-III Ultra, U.S.A.) (slika 3.6). Temperatura je održavana na vrijednosti od $21\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Da bi se poništila „povijest uzorka“ koja može utjecati na rezultate mjerenja viskoznosti svaka pojedina suspenzija izlaže se djelovanju brzine smicanja od 100 s^{-1} u vremenu od 2 min. nakon čega slijedi snimanje reoloških krivulja. Snima se, odnosno određuje se smično naprezanje u ovisnosti o brzini smicanja. Brzina smicanja se povećava od 0 s^{-1} pa sve do 200 s^{-1} u 50 jednakih vremenskih intervala u ukupnom trajanju od 2 min., a da bi se odredilo da li je suspenzija tiksotropna ili ne, brzina smicanja se s vrijednosti 200 s^{-1} vraća ponovo na brzinu smicanja od 0 s^{-1} .



Slika 3.6. Rotacijski viskozimetar (Brookfield DV-III Ultra, U.S.A.).

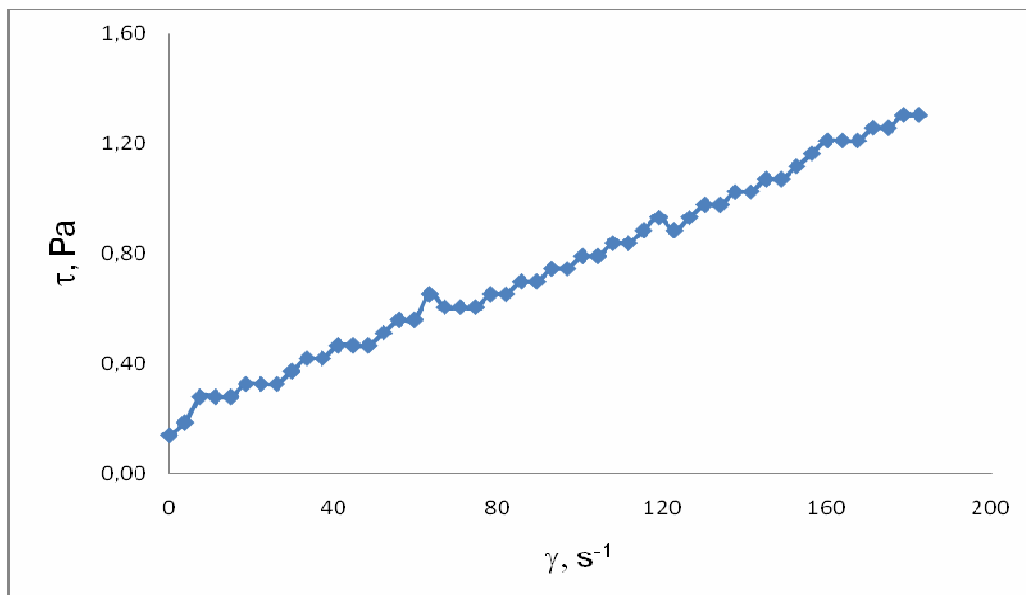
Utjecaj Darvana i spinela na viskoznost i brzinu smicanja, 70% -tne Al_2O_3 suspenzije, proučen je primjenom različitih reoloških modela odnosno reoloških dijagrama. Reološki dijagrami prikazuju sljedeće ovisnosti:

- ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja i
- ovisnost viskoznosti o brzini smicanja.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati reoloških karakteristika Al_2O_3 suspenzija koje sadrže Darvan

U prvoj grupi suspenzija pripravljene su tri suspenzije s udjelom Darvana od 0,2 %, 0,3 % i 0,4 % (tablica 3.1). Cilj istraživanja bio je utvrditi dali, i ukoliko je u kojoj mjeri, Darvan utječe na viskoznost odnosno smično naprezanje 70%-tne Al_2O_3 suspenzije. Na slici 4.1 prikazana je krivulja tečenja, odnos smičnog napreznja o brzini smicanja za 70%-tnu Al_2O_3 suspenziju koja sadrži 0,3% Darvana. Brzina smicanja se povećavala od 0 s^{-1} pa sve do 200 s^{-1} u 50 jednakih vremenskih intervala u ukupnom trajanju od 2 min., potom se brzina smicanja s vrijednosti 200 s^{-1} vratila ponovo na brzinu smicanja od 0 s^{-1} . Dobiveni rezultati ukazuju da je 70%-tna Al_2O_3 suspenzija sa udjelom Darvana od 0,3% tiksotropna.



Slika 4.1. Krivulja tečenja 70%-tne Al_2O_3 suspenzije koja sadrži 0,3% Darvana. Odnos smičnog napreznja (τ , Pa) i brzine smicanja (γ , s^{-1}).

U tablica 4.1 prikazani su rezultati izmjerenih vrijednosti viskoznosti i brzine smicanja pri različitim masenim udjelima Darvana. U tablica 4.2 prikazani su rezultati izmjerenih vrijednosti smičnog napreznja i brzini smicanja pri različitim udjelima Darvana. Svaki podatak je dobiven kroz nekoliko serija mjerenja u Laboratoriju za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Tablica 4.1. Vrijednosti viskoznosti i brzini smicanja pri različitim udjelima Darvana.

| γ (brzina smicanja), s^{-1} | η (viskoznost), mPa s | | |
|---|----------------------------|--------------|--------------|
| | 0,2% Darvana | 0,3% Darvana | 0,4% Darvana |
| 0,093 | 4000,00 | 1500,00 | 2000,00 |
| 3,813 | 365,85 | 48,78 | 48,78 |
| 7,533 | 197,53 | 37,04 | 30,86 |
| 11,253 | 152,89 | 24,79 | 20,66 |
| 14,973 | 130,43 | 18,63 | 12,42 |
| 18,693 | 114,43 | 17,41 | 12,44 |
| 22,413 | 101,66 | 14,52 | 8,30 |
| 26,133 | 87,19 | 12,46 | 8,90 |
| 29,853 | 77,88 | 12,46 | 9,35 |
| 33,573 | 67,87 | 12,47 | 6,93 |
| 37,293 | 61,10 | 11,22 | 8,73 |
| 41,013 | 55,56 | 11,34 | 7,94 |
| 44,733 | 53,01 | 10,40 | 8,32 |
| 48,453 | 49,90 | 9,60 | 7,68 |
| 52,173 | 48,13 | 9,80 | 8,02 |
| 55,893 | 45,76 | 9,98 | 7,49 |
| 59,613 | 44,46 | 9,36 | 7,02 |
| 63,333 | 42,58 | 10,28 | 7,34 |
| 67,053 | 41,61 | 9,02 | 7,63 |
| 70,773 | 40,08 | 8,54 | 7,23 |
| 74,493 | 39,33 | 8,11 | 6,87 |
| 78,213 | 37,46 | 8,32 | 7,73 |
| 81,933 | 37,46 | 7,95 | 6,81 |
| 85,653 | 36,37 | 8,14 | 7,06 |
| 89,373 | 35,38 | 7,80 | 6,76 |
| 93,093 | 34,47 | 7,99 | 6,99 |
| 96,813 | 33,62 | 7,68 | 7,20 |
| 100,533 | 32,84 | 7,86 | 6,94 |
| 104,253 | 32,56 | 7,58 | 6,69 |
| 107,973 | 31,44 | 7,75 | 7,32 |
| 111,693 | 30,81 | 7,49 | 6,66 |
| 115,413 | 30,22 | 7,66 | 6,85 |
| 119,133 | 29,66 | 7,81 | 7,03 |
| 122,853 | 29,52 | 7,19 | 6,43 |
| 126,573 | 28,66 | 7,35 | 6,98 |
| 130,293 | 28,19 | 7,49 | 7,14 |
| 134,013 | 27,76 | 7,29 | 6,94 |
| 137,733 | 27,35 | 7,43 | 7,09 |
| 141,453 | 27,28 | 7,23 | 6,57 |
| 145,173 | 26,59 | 7,37 | 6,73 |
| 148,893 | 25,92 | 7,18 | 6,87 |
| 152,613 | 25,90 | 7,31 | 6,70 |
| 156,333 | 25,58 | 7,44 | 6,54 |
| 160,053 | 25,28 | 7,55 | 6,97 |
| 163,773 | 24,99 | 7,38 | 6,81 |
| 167,493 | 24,71 | 7,22 | 6,66 |
| 171,213 | 24,17 | 7,33 | 6,52 |
| 174,933 | 23,92 | 7,18 | 6,65 |
| 178,653 | 23,69 | 7,29 | 6,77 |
| 182,373 | 23,46 | 7,14 | 6,88 |

Tablica 4.2. Vrijednosti smičnog naprezanja i brzine smicanja pri različitim udjelima Darvana.

| γ (brzina smicanja), s^{-1} | τ (smično naprezanje), Pa | | |
|---|--------------------------------|--------------|--------------|
| | 0,2% Darvana | 0,3% Darvana | 0,4% Darvana |
| 0,093 | 0,37 | 0,14 | 0,19 |
| 3,813 | 1,40 | 0,19 | 0,19 |
| 7,533 | 1,49 | 0,28 | 0,23 |
| 11,253 | 1,72 | 0,28 | 0,23 |
| 14,973 | 1,95 | 0,28 | 0,19 |
| 18,693 | 2,14 | 0,33 | 0,23 |
| 22,413 | 2,28 | 0,33 | 0,19 |
| 26,133 | 2,28 | 0,33 | 0,23 |
| 29,853 | 2,33 | 0,37 | 0,28 |
| 33,573 | 2,28 | 0,42 | 0,23 |
| 37,293 | 2,28 | 0,42 | 0,33 |
| 41,013 | 2,28 | 0,47 | 0,33 |
| 44,733 | 2,37 | 0,47 | 0,37 |
| 48,453 | 2,42 | 0,47 | 0,37 |
| 52,173 | 2,51 | 0,51 | 0,42 |
| 55,893 | 2,56 | 0,56 | 0,42 |
| 59,613 | 2,65 | 0,56 | 0,42 |
| 63,333 | 2,70 | 0,65 | 0,47 |
| 67,053 | 2,79 | 0,60 | 0,51 |
| 70,773 | 2,84 | 0,60 | 0,51 |
| 74,493 | 2,93 | 0,60 | 0,51 |
| 78,213 | 2,93 | 0,65 | 0,60 |
| 81,933 | 3,07 | 0,65 | 0,56 |
| 85,653 | 3,12 | 0,70 | 0,60 |
| 89,373 | 3,16 | 0,70 | 0,60 |
| 93,093 | 3,21 | 0,74 | 0,65 |
| 96,813 | 3,26 | 0,74 | 0,70 |
| 100,533 | 3,30 | 0,79 | 0,70 |
| 104,253 | 3,39 | 0,79 | 0,70 |
| 107,973 | 3,39 | 0,84 | 0,79 |
| 111,693 | 3,44 | 0,84 | 0,74 |
| 115,413 | 3,49 | 0,88 | 0,79 |
| 119,133 | 3,53 | 0,93 | 0,84 |
| 122,853 | 3,63 | 0,88 | 0,79 |
| 126,573 | 3,63 | 0,93 | 0,88 |
| 130,293 | 3,67 | 0,98 | 0,93 |
| 134,013 | 3,72 | 0,98 | 0,93 |
| 137,733 | 3,77 | 1,02 | 0,98 |
| 141,453 | 3,86 | 1,02 | 0,93 |
| 145,173 | 3,86 | 1,07 | 0,98 |
| 148,893 | 3,86 | 1,07 | 1,02 |
| 152,613 | 3,95 | 1,12 | 1,02 |
| 156,333 | 4,00 | 1,16 | 1,02 |
| 160,053 | 4,05 | 1,21 | 1,12 |
| 163,773 | 4,09 | 1,21 | 1,12 |
| 167,493 | 4,14 | 1,21 | 1,12 |
| 171,213 | 4,14 | 1,26 | 1,12 |
| 174,933 | 4,19 | 1,26 | 1,16 |
| 178,653 | 4,23 | 1,30 | 1,21 |
| 182,373 | 4,28 | 1,30 | 1,26 |

U tablici 4.3 prikazani su vrijednosti viskoznosti (η , mPa s) suspenzija obzirom na brzinu smicanja (γ , s^{-1}) i udjel Darvana.

Tablica 4.3. Vrijednosti viskoznosti (η , mPa s) za različite brzine smicanja (γ , s^{-1}) i udjele Darvana.

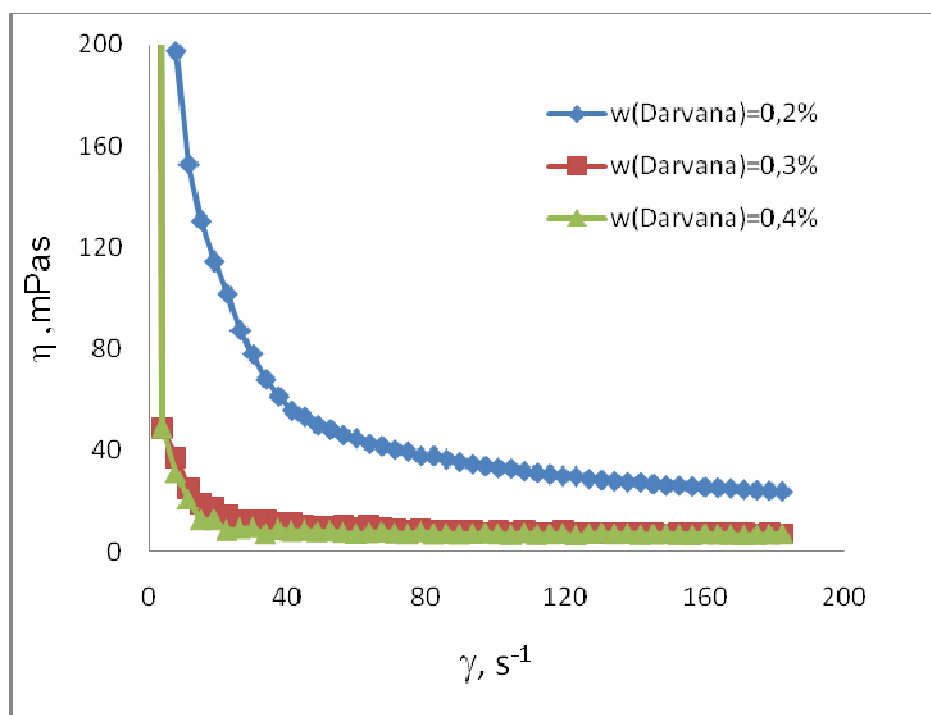
| | η (viskoznost), mPa s | | |
|-----------|--|---|---|
| Darvan, % | γ (brzina smicanja), 50 s^{-1} | γ (brzina smicanja), 100 s^{-1} | γ (brzina smicanja), 150 s^{-1} |
| 0,2 | 49,9 | 32,84 | 25,92 |
| 0,3 | 9,6 | 7,86 | 7,18 |
| 0,4 | 8,02 | 6,94 | 6,87 |

U tablici 4.4 prikazani su rezultati utjecaja brzine smicanja (γ , s^{-1}) na smično naprezanje (τ , Pa) pri različitim udjelima Darvana.

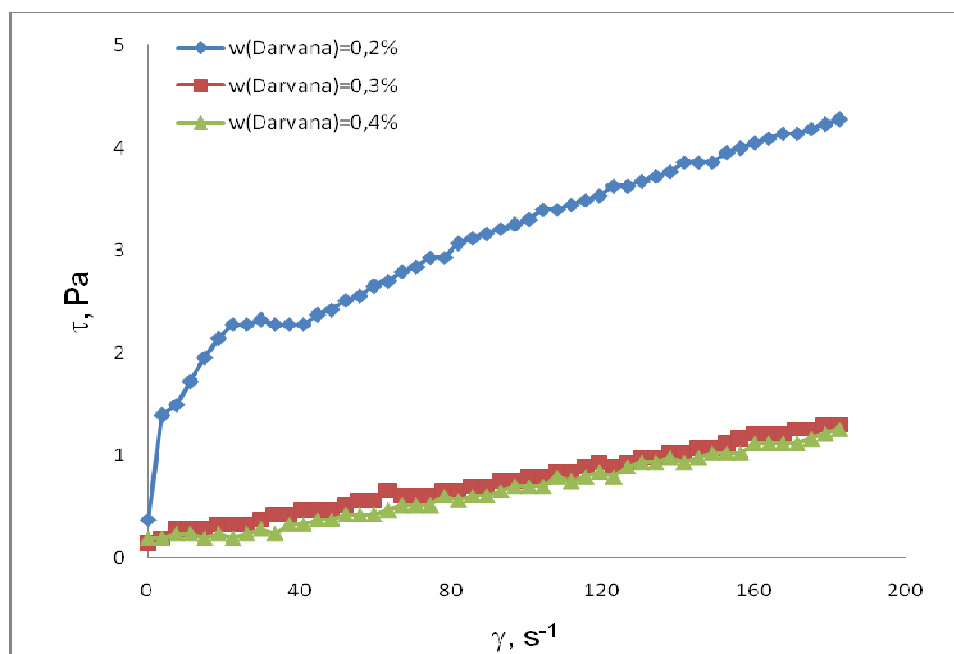
Tablica 4.4. Vrijednosti smično naprezanje (τ , Pa) za različite brzine smicanja (γ , s^{-1}) i udjele Darvana.

| | τ (smično naprezanje), Pa | | |
|-----------|--|---|---|
| Darvan, % | γ (brzina smicanja), 50 s^{-1} | γ (brzina smicanja), 100 s^{-1} | γ (brzina smicanja), 150 s^{-1} |
| 0,2 | 2,42 | 3,3 | 3,86 |
| 0,3 | 0,47 | 0,79 | 1,07 |
| 0,4 | 0,37 | 0,7 | 1,02 |

Na slici 4.2 prikazan je utjecaj udjela Darvana na ovisnost viskoznosti o brzini smicanja. Na slici 4.3 prikazan je utjecaj udjela Darvana na ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja. Vidljivo je da porastom udjela Darvana se smanjuje viskoznost odnosno brzina smicanja. Znatno smanjenje viskoznosti uočava se kod suspenzije koja sadrži 0,3% Darvana u odnosu na suspenziju koja sadrži 0,2 % Darvana. Daljnjim povećanjem udjela Darvana ne dolazi do znatnije promjene viskoznosti odnosno smičnog naprezanja (viskoznost se neznatno smanjuje), u odnosu na suspenziju sa 0,3% Darvana.

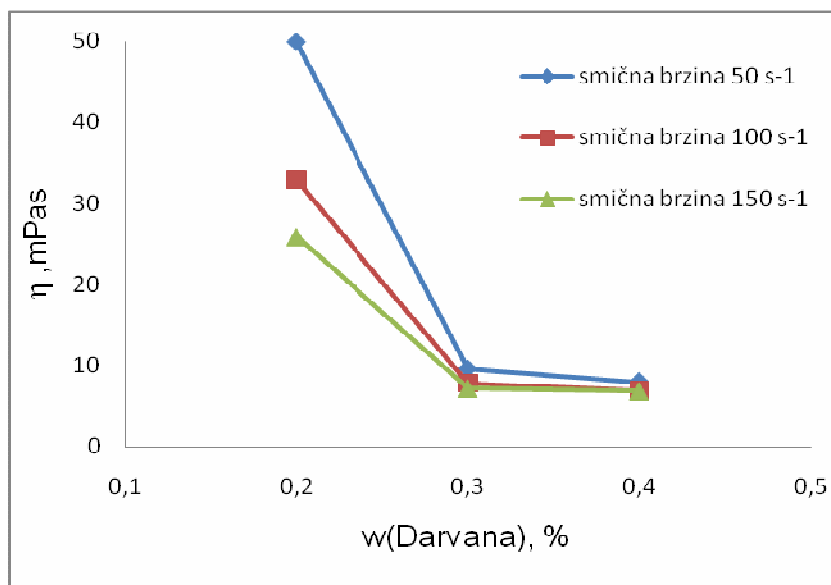


Slika 4.2. Krivulja tečenja. Ovisnost viskoznosti (η , mPa s) o brzini smicanja (γ , s^{-1}) pri različitim masenim udjelima Darvana.

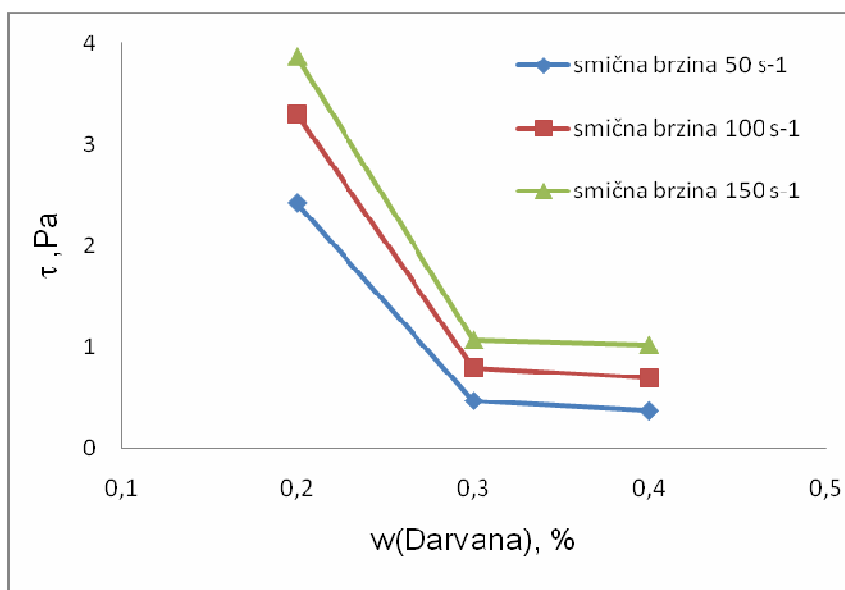


Slika 4.3. Krivulja tečenja. Ovisnost smičnog naprezanja (τ , Pa) o brzini smicanja (γ , s^{-1}) pri različitim udjelima Darvana.

Promatrajući sliku 4.4 (ovisnost viskoznosti o masenim udjelima Darvana pri različitim brzinama smicanja) i sliku 4.5 (ovisnost smičnog naprezanja o masenim udjelima Darvana pri različitim brzinama smicanja) može se zaključiti da se viskoznost snižava porastom brzine smicanja i porastom udjela Darvana. S druge strane smično naprezanje raste porastom brzine smicanja za promatrane suspenzije sa različitim udjelima Darvana. Suspenzija koja sadrži 0,4 % Darvana najniže je viskoznosti te je upravo ona pogodna za lijevanje suspenzija.



Slika 4.4. Ovisnost viskoznosti (η , mPa s) o masenim udjelima Darvana pri različitim brzinama smicanja (γ , s⁻¹).



Slika 4.5. Ovisnost smičnog naprezanja (τ , Pa) o masenim udjelima Darvana pri različitim brzinama smicanja (γ , s⁻¹).

Iz slike 4.2 da se zaključiti da ispitivane suspenzije pokazuju, manje više, pseudoplastično ponašanje (karakterizira ga bolja tečljivost djelovanjem naprezanja). Za procjenu eksperimentalnih podataka (ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja) primijenjena su tri modela:

• Potencijski model: $\tau = k\gamma^n$ (1)

• Herschel-Bulkleyev model: $\tau = \tau_0 + k\gamma^n$ (2)

• Binghamov model: $\tau = \tau_0 + \rho\gamma$ (3)

Gdje je:

- τ (Pa) smično naprezanje,
- k koeficijent konzistencije-pokazatelj viskoznosti,
- γ (s⁻¹) je brzina smicanja,
- n indeks tečenja (eksponent brzine smične brzine),
- τ_0 (Pa) granica tečenja koja označava minimalno smično naprezanje da bi došlo do tečenja fluida,
- ρ oznaka za plastičnu viskoznost.

Dobivene vrijednosti reoloških parametara 70%-tnih Al₂O₃ suspenzija za prethodno navedene primijenjene modele prikazani su u tablici 4.5.

Tablica 4.5. Reološki parametri 70%-tnih Al₂O₃ suspenzija (suspenzije sadrže različiti udjel Darvana) za primijenjene modele.

| w (Darvan), % | Viskoznost η , mPa s | | Potencijski model $\tau = k\gamma^n$ | | | Herschel-Bulkleyev model $\tau = \tau_0 + k\gamma^n$ | | | | Binghamov model $\tau = \tau_0 + \rho\gamma$ | | |
|---------------------|--------------------------------|---------------------------------|---|------|-------|---|-------|------|-------|---|--------|-------|
| | $\gamma=50$ s ⁻¹ | $\gamma=100$ s ⁻¹ | k | n | R | τ_0 | k | n | R | τ_0 | ρ | R |
| 0,2 | 49,9 | 32,84 | 0,34 | 0,48 | 0,997 | 0,16 | 0,272 | 0,51 | 0,998 | 1,14 | 0,018 | 0,955 |
| 0,3 | 9,6 | 7,86 | 0,03 | 0,70 | 0,975 | 0,20 | 0,005 | 1,04 | 0,994 | 0,19 | 0,006 | 0,994 |
| 0,4 | 8,02 | 6,94 | 0,01 | 0,86 | 0,975 | 0,16 | 0,002 | 1,18 | 0,993 | 0,10 | 0,006 | 0,989 |

70%-tna Al₂O₃ suspenzija koja sadrži 0,2 % Darvana podjednako dobro opisuju i Potencijski i Herschel-Bulkleyev model. Promatrajući vrijednosti

koeficijenta korelacije, R , iz tablice 4.5 suspenzije sa sadržajem Darvana od 0,3 i 0,4% podjednako dobro opisuju i Herschel-Bulkleyev i Binghamov model.

Promatranjem parametara Potencijskog modela vidljivo je da porastom udjela Darvana u suspenzijama raste vrijednost indeksa tečenja (n). Vrijednost indeksa tečenja (n) je manja od 1 za sve ispitivane suspenzije što znači da se ispitane suspenzije prema potencijskom modelu ponašaju pseudoplastično. Važno je uočiti da se porastom udjela Darvana u suspenzijama smanjuje pouzdanost potencijskog modela za procjenu eksperimentalnih podataka, vrijednosti koeficijenta korelacije (R) se smanjuje porastom udjela Darvana.

Kod primjene Herschel-Bulkleyevog modela ne dolazi do značajnije promjene vrijednosti τ_0 (granica tečenja) ovisno o promjeni koncentracije suspenzije. Suspenzija sa udjelom Darvana od 0,2 % , prema indeksu tečenja (n) ponaša se pseudoplastično. Suspenzija sa 0,3 % Darvana ima vrijednost indeksa tečenja (n) praktički jednaku 1 te Herschel-Bulkleyev model praktički postaje Binghamov model. Konačno za suspenziju sa 0,4% Darvana vrijednost indeksa tečenja (n) je jednaka 1,18 te suspenzija pokazuje diletanto ponašanje.

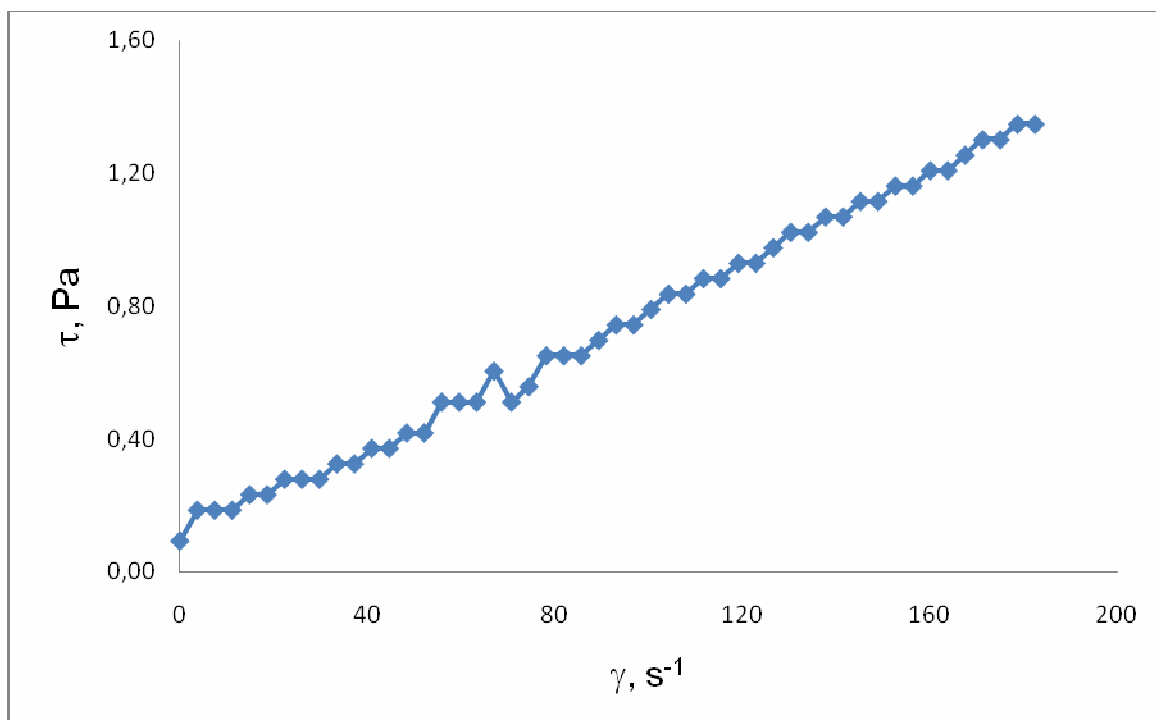
Binghamov model nije pogodan za procjenu eksperimentalnih podataka suspenzije sa 0,2% Darvana dok je primjenjiv za opisivanje suspenzija sa 0,3 i 0,4% Darvana. Vidljivo je da porastom udjela Darvana u suspenzijama dolazi do smanjenja vrijednosti τ_0 što znači da je potrebno manje smično naprezanje za početak tečenja ispitivanih suspenzija porastom udjela Darvana.

Brzina smicanja od 50 s^{-1} odgovara brzini smicanja koja se javlja prilikom gravitacijskog lijevanja suspenzije te je vidljivo da 70%-tna Al_2O_3 suspenzija sa 0,4% Darvana ima najmanju viskoznost te će upravo suspenzija tog sastava biti pogodna za lijevanje.

4.2. Rezultati reoloških karakteristika Al_2O_3 suspenzija koje sadrže Darvan i spinel

Druga grupa suspenzija sadrži istu količinu Darvana (0,2%, 0,3%, 0,4%) uz dodatak od 0,08% masenog udjela spinela (MgAl_2O_4). Cilj dodavanja spinela je postizanje sitnozrnate strukture tj. sprečavanje abnormalnog rasta kristalnog zrna. Abnormalan rast kristalnog zrna utječe na smanjenje čvrstoće izratka i povećanje krhkost. Dodatak spinela u suspenziji ne bi trebalo utjecati na njezinu viskoznost.

Sastav ispitivanih suspenzija prikazani su u tablici 3.2. Na slici 4.6 prikazana je krivulja tečenja, odnos smičnog naprežanja o brzini smicanja. Brzina smicanja se povećavala od 0 s^{-1} pa sve do 200 s^{-1} u 50 jednakih vremenskih intervala u ukupnom trajanju od 2 min., potom se brzina smicanja s vrijednosti 200 s^{-1} vratila ponovo na brzinu smicanja od 0 s^{-1} . Dobiveni rezultati ukazuju da je 70%-tna Al_2O_3 suspenzija sa udjelom Darvana od 0,3% i udjelom spinela od 0,08% tiksotropna.



Slika 4.6. Krivulja tečenja 70%-tne Al_2O_3 suspenziju koja sadrži 0,3% Darvana i 0,08% spinela. Odnos smičnog naprežanja (τ , Pa) i brzine smicanja (γ , s^{-1}).

U tablica 4.6 prikazani su rezultati izmjerenih vrijednosti viskoznosti i brzine smicanja pri različitim masenim udjelima Darvana uz isti dodatak spinela (0,08%). U tablica 4.7 prikazani su rezultati izmjerenih vrijednosti smičnog naprezanja i brzini smicanja pri različitim udjelima Darvana uz isti dodatak spinela (0,08%). Svaki podatak je dobiven kroz nekoliko serija mjerenja u Laboratoriju za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Tablica 4.6. Vrijednosti viskoznosti i brzini smicanja pri različitim udjelima Darvana i 0.08% spinela.

| γ (brzina smicanja), s^{-1} | η (viskoznost), mPa s | | |
|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | 0,2% Darvana + 0.08% spinela | 0,3% Darvana + 0.08% spinela | 0,4% Darvana + 0.08% spinela |
| 0,093 | 6000,000 | 1000,000 | 2000,000 |
| 3,813 | 329,268 | 48,780 | 60,976 |
| 7,533 | 185,185 | 24,691 | 37,037 |
| 11,253 | 136,364 | 16,529 | 24,793 |
| 14,973 | 111,801 | 15,528 | 21,739 |
| 18,693 | 94,527 | 12,438 | 17,413 |
| 22,413 | 82,988 | 12,448 | 14,523 |
| 26,133 | 74,733 | 10,676 | 14,235 |
| 29,853 | 70,093 | 9,346 | 14,019 |
| 33,573 | 63,712 | 9,695 | 12,465 |
| 37,293 | 58,603 | 8,728 | 11,222 |
| 41,013 | 55,556 | 9,070 | 11,338 |
| 44,733 | 51,975 | 8,316 | 10,395 |
| 48,453 | 47,985 | 8,637 | 10,557 |
| 52,173 | 45,455 | 8,021 | 10,695 |
| 55,893 | 43,261 | 9,151 | 10,815 |
| 59,613 | 41,342 | 8,580 | 10,140 |
| 63,333 | 39,648 | 8,076 | 10,279 |
| 67,053 | 37,448 | 9,015 | 10,402 |
| 70,773 | 35,480 | 7,227 | 9,855 |
| 74,493 | 33,708 | 7,491 | 8,739 |
| 78,213 | 32,699 | 8,323 | 9,512 |
| 85,653 | 29,316 | 7,600 | 8,686 |
| 89,373 | 28,096 | 7,804 | 8,845 |
| 93,093 | 26,973 | 7,992 | 8,492 |
| 96,813 | 26,417 | 7,685 | 8,646 |
| 100,533 | 25,902 | 7,863 | 8,788 |
| 104,253 | 25,424 | 8,029 | 8,475 |
| 107,973 | 24,978 | 7,752 | 8,613 |
| 111,693 | 24,147 | 7,910 | 8,326 |
| 115,413 | 24,174 | 7,655 | 8,461 |
| 119,133 | 23,029 | 7,806 | 8,587 |
| 122,853 | 22,710 | 7,570 | 8,706 |
| 126,573 | 22,410 | 7,715 | 8,817 |
| 130,293 | 22,484 | 7,852 | 8,565 |
| 134,013 | 21,860 | 7,634 | 7,981 |
| 137,733 | 21,269 | 7,765 | 8,440 |
| 141,453 | 20,710 | 7,561 | 7,890 |
| 145,173 | 20,820 | 7,687 | 7,687 |
| 148,893 | 20,612 | 7,495 | 8,120 |
| 152,613 | 19,805 | 7,617 | 7,617 |
| 156,333 | 19,631 | 7,436 | 8,031 |
| 160,053 | 20,046 | 7,554 | 8,135 |
| 163,773 | 19,307 | 7,382 | 8,234 |
| 167,493 | 18,878 | 7,496 | 7,773 |
| 171,213 | 19,011 | 7,605 | 7,876 |
| 174,933 | 18,873 | 7,443 | 7,974 |
| 178,653 | 18,480 | 7,548 | 7,808 |
| 182,373 | 18,613 | 7,394 | 7,904 |

Tablica 4.7. Vrijednosti smičnog naprezanja i brzine smicanja pri različitim udjelima Darvana i 0.08% spinela.

| γ (brzina smicanja), s^{-1} | τ (smično naprezanje), Pa | | |
|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | 0,2% Darvana + 0.08% spinela | 0,3% Darvana + 0.08% spinela | 0,4% Darvana + 0.08% spinela |
| 0,093 | 0,558 | 0,093 | 0,186 |
| 3,813 | 1,256 | 0,186 | 0,233 |
| 7,533 | 1,395 | 0,186 | 0,279 |
| 11,253 | 1,535 | 0,186 | 0,279 |
| 14,973 | 1,674 | 0,233 | 0,326 |
| 18,693 | 1,767 | 0,233 | 0,326 |
| 22,413 | 1,860 | 0,279 | 0,326 |
| 26,133 | 1,953 | 0,279 | 0,372 |
| 29,853 | 2,093 | 0,279 | 0,419 |
| 33,573 | 2,139 | 0,326 | 0,419 |
| 37,293 | 2,186 | 0,326 | 0,419 |
| 41,013 | 2,279 | 0,372 | 0,465 |
| 44,733 | 2,325 | 0,372 | 0,465 |
| 48,453 | 2,325 | 0,419 | 0,512 |
| 52,173 | 2,372 | 0,419 | 0,558 |
| 55,893 | 2,418 | 0,512 | 0,605 |
| 59,613 | 2,465 | 0,512 | 0,605 |
| 63,333 | 2,511 | 0,512 | 0,651 |
| 67,053 | 2,511 | 0,605 | 0,698 |
| 70,773 | 2,511 | 0,512 | 0,698 |
| 74,493 | 2,511 | 0,558 | 0,651 |
| 78,213 | 2,558 | 0,651 | 0,744 |
| 85,653 | 2,511 | 0,651 | 0,744 |
| 89,373 | 2,511 | 0,698 | 0,791 |
| 96,813 | 2,558 | 0,744 | 0,837 |
| 100,533 | 2,604 | 0,791 | 0,884 |
| 104,253 | 2,651 | 0,837 | 0,884 |
| 107,973 | 2,697 | 0,837 | 0,930 |
| 111,693 | 2,697 | 0,884 | 0,930 |
| 115,413 | 2,790 | 0,884 | 0,977 |
| 119,133 | 2,744 | 0,930 | 1,023 |
| 122,853 | 2,790 | 0,930 | 1,070 |
| 126,573 | 2,837 | 0,977 | 1,116 |
| 130,293 | 2,930 | 1,023 | 1,116 |
| 134,013 | 2,930 | 1,023 | 1,070 |
| 137,733 | 2,930 | 1,070 | 1,163 |
| 141,453 | 2,930 | 1,070 | 1,116 |
| 145,173 | 3,023 | 1,116 | 1,116 |
| 148,893 | 3,069 | 1,116 | 1,209 |
| 152,613 | 3,023 | 1,163 | 1,163 |
| 156,333 | 3,069 | 1,163 | 1,256 |
| 160,053 | 3,209 | 1,209 | 1,302 |
| 163,773 | 3,162 | 1,209 | 1,349 |
| 167,493 | 3,162 | 1,256 | 1,302 |
| 171,213 | 3,255 | 1,302 | 1,349 |
| 174,933 | 3,302 | 1,302 | 1,395 |
| 178,653 | 3,302 | 1,349 | 1,395 |
| 182,373 | 3,395 | 1,349 | 1,442 |

U tablici 4.8 prikazani su vrijednosti viskoznosti (η , mPa s) suspenzija obzirom na brzinu smicanja (γ , s^{-1}) i udjel Darvana uz isti sadržaj spinela (0,08 %).

Tablica 4.8. Vrijednosti viskoznosti (η , mPa s) za različite brzine smicanja (γ , s^{-1}) i udjele Darvana uz 0,08% spinela.

| Darvan, % | Spinel, % | η (viskoznost), mPa s | | |
|-----------|-----------|--|---|---|
| | | γ (brzina smicanja), 50 s^{-1} | γ (brzina smicanja), 100 s^{-1} | γ (brzina smicanja), 150 s^{-1} |
| 0,2 | 0,08 | 45,45 | 25,9 | 20,61 |
| 0,3 | 0,08 | 8,02 | 7,86 | 7,495 |
| 0,4 | 0,08 | 10,69 | 8,78 | 8,12 |

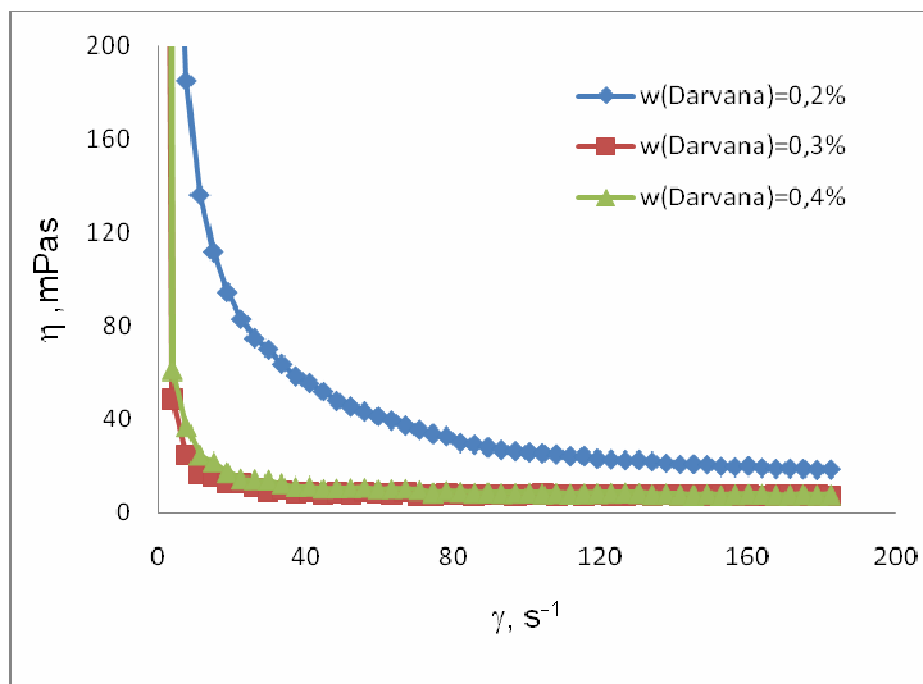
U tablici 4.9 prikazani su rezultati utjecaja brzine smicanja (γ , s^{-1}) na smično naprezanje (τ , Pa) pri različitim udjelima Darvan uz isti sadržaj spinela (0,08 %).

Tablica 4.9. Vrijednosti smično naprezanje (τ , Pa) za različite brzine smicanja (γ , s^{-1}) i udjele Darvana uz 0,08% spinela.

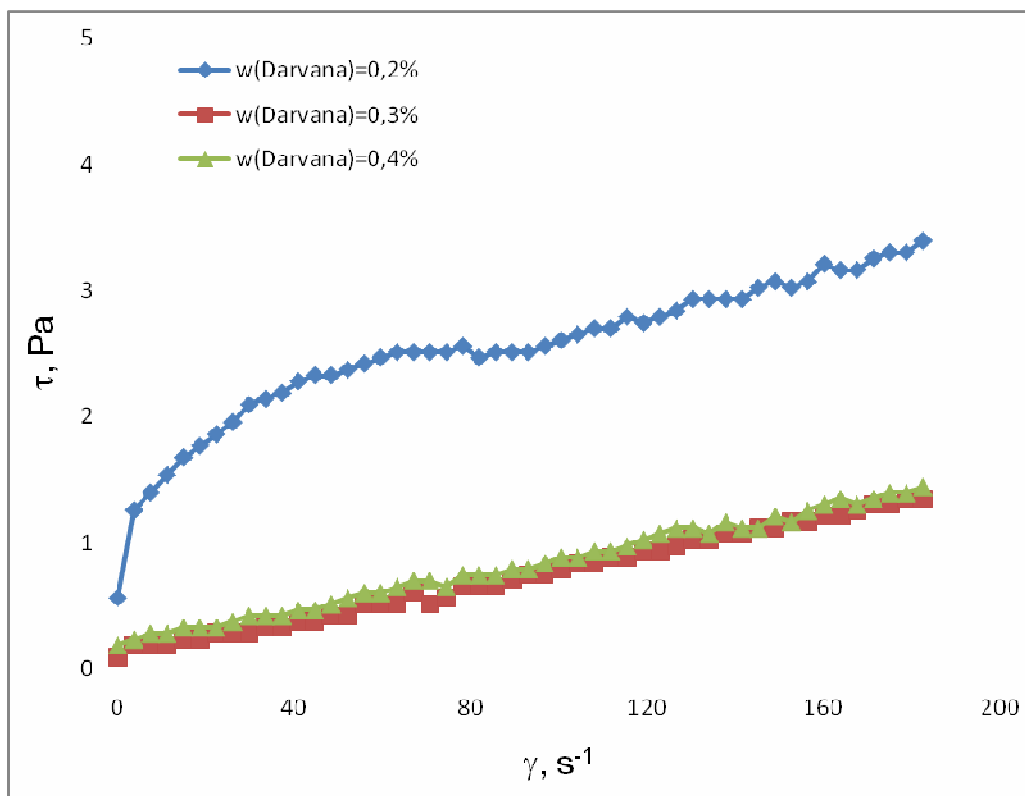
| Darvan, % | Spinel, % | τ (smično naprezanje), Pa | | |
|-----------|-----------|--|---|---|
| | | γ (brzina smicanja), 50 s^{-1} | γ (brzina smicanja), 100 s^{-1} | γ (brzina smicanja), 150 s^{-1} |
| 0,2 | 0,08 | 2,325 | 2,604 | 3,069 |
| 0,3 | 0,08 | 0,419 | 0,791 | 1,116 |
| 0,4 | 0,08 | 0,512 | 0,884 | 1,209 |

Na slici 4.7 prikazan je utjecaj Darvana i 0,08% spinela na ovisnost viskoznosti o brzini smicanja. Na slici 4.8 prikazan je utjecaj Darvana na ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja. Vidljivo je da porastom udjela Darvana se smanjuje viskoznost odnosno brzina smicanja. Znatno smanjenje viskoznosti uočava se kod suspenzije koja sadrži 0,3% Darvana u odnosu na suspenziju koja

sadrži 0,2 % Darvana. Daljnjim povećanjem udjela Darvana ne dolazi do znatnije promjene viskoznosti odnosno smičnog naprezanja (viskoznost se neznatno povećava), u odnosu na suspenziju sa 0,3% Darvana.

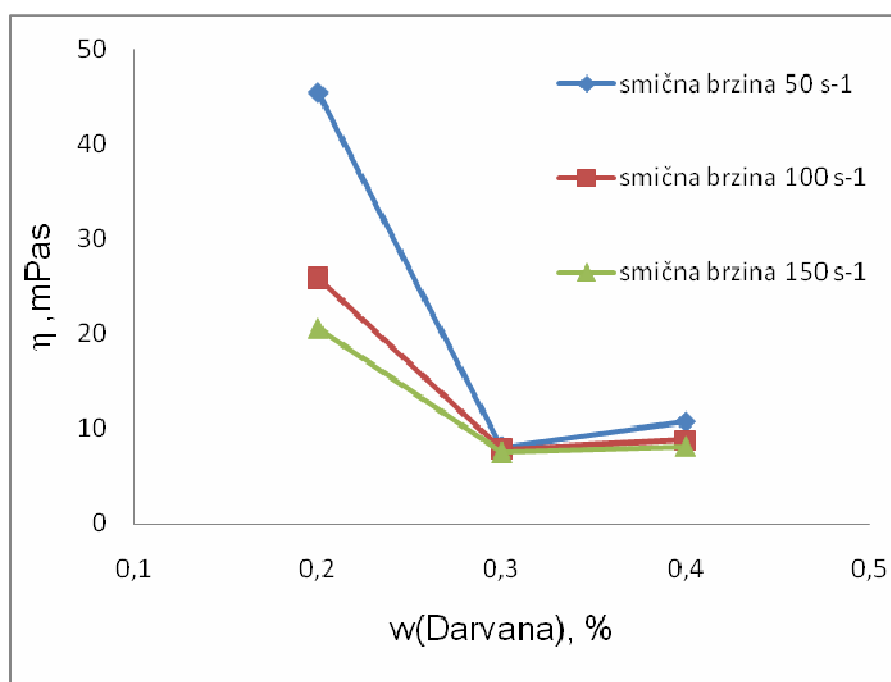


Slika 4.7. Krivulja tečenja. Ovisnost viskoznosti (η , mPa s) o brzini smicanja (γ , s^{-1}) pri različitim masenim udjelima Darvana i 0,08% spinela.

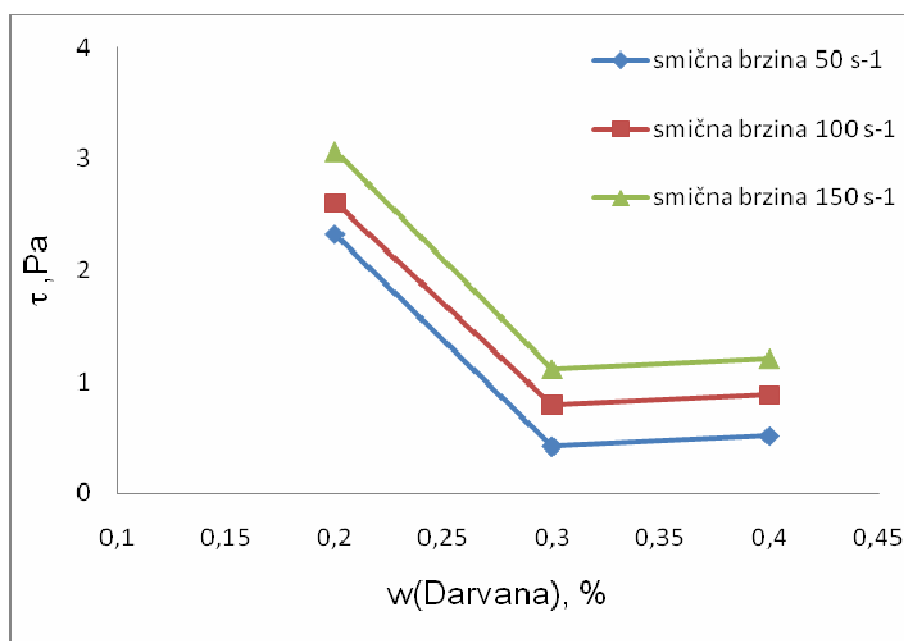


Slika 4.8. Krivulja tečenja. Ovisnost smičnog naprezanja (τ , Pa) o brzini smicanja (γ , s^{-1}) pri različitim udjelima Darvana i 0,08% spinela.

Promatrajući sliku 4.9 i 4.10 može se zaključiti da se viskoznost snižava porastom brzine smicanja. S druge strane smično naprezanje raste porastom brzine smicanja za promatrane suspenzije s različitim udjelima Darvana. Suspenzija koja sadrži 0,3 % Darvana najniže je viskoznosti te je upravo ona pogodna za lijevanje suspenzija. Kod usporedbe krivulja tečenja sa i bez spinela vidi se da je spinel ipak ima malo utjecaja na viskoznost i smično naprezanje suspenzije, zbog čega smo i dobili različite rezultate.



Slika 4.9. Ovisnost viskoznosti (η , mPa s) o masenim udjelima Darvana uz dodatak 0,08 % spinela pri različitim brzinama smicanja (γ , s⁻¹).



Slika 4.10. Ovisnost smičnog naprezanja (τ , Pa) o masenim udjelima Darvana uz dodatak 0,08 % spinela pri različitim brzinama smicanja (γ , s⁻¹).

Iz slike 4.7 da se zaključiti da ispitivane suspenzije pokazuju, manje više, pseudoplastično ponašanje (karakterizira ga bolja tečljivost djelovanjem naprezanja). Za procjenu eksperimentalnih podataka (ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja) primijenjena su tri modela:

• Potencijski model: $\tau = k\gamma^n$ (1)

• Herschel-Bulkleyev model: $\tau = \tau_0 + k\gamma^n$ (2)

• Binghamov model: $\tau = \tau_0 + \rho\gamma$ (3)

Gdje je:

- τ (Pa) smično naprezanje,
- k koeficijent konzistencije-pokazatelj viskoznosti,
- γ (s⁻¹) je brzina smicanja,
- n indeks tečenja (eksponent brzine smične brzine),
- τ_0 (Pa) granica tečenja koja označava minimalno smično naprezanje da bi došlo do tečenja fluida,
- ρ oznaka za plastičnu viskoznost.

Dobivene vrijednosti reoloških parametara 70%-tnih Al₂O₃ suspenzija za prethodno navedene primijenjene modele prikazani su u tablici 4.10.

Tablica 4.10. Reološki parametri 70%-tnih Al₂O₃ suspenzija (suspenzije sadrže različiti udjel Darvana i 0,08 % spinela) za primijenjene modele.

| w (Darvan), % | Viskoznost η , mPa s | | Potencijski model $\tau = k\gamma^n$ | | | Herschel-Bulkleyev model $\tau = \tau_0 + k\gamma^n$ | | | | Binghamov model $\tau = \tau_0 + \rho\gamma$ | | |
|---------------------|--------------------------------|---------------------------------|---|------|-------|---|-------|------|-------|---|--------|-------|
| | $\gamma=50$ s ⁻¹ | $\gamma=100$ s ⁻¹ | k | n | R | τ_0 | k | n | R | τ_0 | ρ | R |
| 0,2 | 45,45 | 25,9 | 0,31 | 0,49 | 0,997 | 0,16 | 0,272 | 0,51 | 0,998 | 1,14 | 0,018 | 0,955 |
| 0,3 | 8,02 | 7,86 | 0,02 | 0,86 | 0,975 | 0,16 | 0,002 | 1,18 | 0,993 | 0,10 | 0,006 | 0,989 |
| 0,4 | 10,69 | 8,78 | 0,05 | 0,72 | 0,975 | 0,2 | 0,006 | 1,04 | 0,994 | 0,19 | 0,006 | 0,994 |

70%-tna Al₂O₃ suspenzija koja sadrži 0,2 % Darvana podjednako dobro opisuju i Potencijski i Herschel-Bulkleyev model. Promatrajući vrijednosti

koeficijenta korelacije, R , iz tablice 4.10 dok suspenzije sa sadržajem Darvana od 0,3 i 0,4% podjednako dobro opisuju i Herschel-Bulkleyev i Binghamov model.

Promatranjem parametara Potencijskog modela vidljivo je da porastom udjela Darvana sa 0,2 na 0,3% u suspenzijama raste vrijednost indeksa tečenja (n), a daljnjim povećanjem udjela Darvana na 0,4% dolazi do smanjenja indeksa tečenja (n) na što je utjecalo dodavanje 0,08% spinela u suspenziju. Vrijednost indeksa tečenja (n) je manja od 1 za sve ispitivane suspenzije što znači da se ispitane suspenzije prema potencijskom modelu ponašaju pseudoplastično. Važno je uočiti da se porastom udjela Darvana u suspenzijama smanjuje pouzdanost potencijskog modela za procjenu eksperimentalnih podataka, vrijednosti koeficijenta korelacije (R) se smanjuje porastom udjela Darvana.

Kod primjene Herschel-Bulkleyevog modela ne dolazi do značajnije promjene vrijednosti τ_0 (granica tečenja) ovisno o promjeni koncentracije suspenzije. Suspenzija sa udjelom Darvana od 0,2 % , prema indeksu tečenja (n) ponaša se pseudoplastično. Suspenzija sa 0,3 % Darvana ima vrijednost indeksa tečenja (n) jednaku 1,18 te suspenzija pokazuje diletanto ponašanje. Konačno za suspenziju sa 0,4% Darvana vrijednost indeksa tečenja (n) je jednaka 1,04 te Herschel-Bulkleyev model praktički postaje Binghamov model.

Binghamov model nije pogodan za procjenu eksperimentalnih podataka suspenzije sa 0,2% Darvana dok je primjenjiv za opisivanje suspenzija sa 0,3 i 0,4% Darvana. Vidljivo je da porastom udjela Darvana s 0,3 na 0,4% u suspenzijama dolazi do povećanja vrijednosti τ_0 što znači da je potrebno veće smično naprezanje za početak tečenja ispitivanih suspenzija porastom udjela Darvana.

Brzina smicanja od 50 s^{-1} odgovara brzini smicanja koja se javlja prilikom gravitacijskog lijevanja suspenzije te je vidljivo da 70%-tna Al_2O_3 suspenzija sa 0,3% Darvana ima najmanju viskoznost te će upravo suspenzija tog sastav biti pogodna za lijevanje.

5. ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenih reololoških ispitivanja 70%-tnih Al_2O_3 suspenzija koje sadrže 0,2, 0,3 i 0,4% Darvana i suspenzija koje sadrže dodatnih 0,08% spinela može se zaključiti sljedeće:

- 70%-tna Al_2O_3 suspenzija koja sadrži 0,4% Darvana ima najmanju viskoznost. Pri brzini smicanja od 50 s^{-1} (odgovara smičnoj brzini prilikom gravitacijskog lijevanja) i temperaturi od $21 \text{ C}^\circ \pm 1 \text{ C}^\circ$ viskoznost suspenzije iznosi $8,02 \text{ mPa s}$. Pri navedenoj viskoznosti suspenzija je dobro dispergirana te je pogodna za lijevanje.
- Prema dijagramima tečenja suspenzije pokazuju pseudoplastično ponašanje. Za procjenu eksperimentalnih podataka primijenjena su 3 modela: Potencijski model, Binghamov plastični model i Herschel-Bulklejev model.
- Povišenjem udjela Darvana u 70 %-tnoj Al_2O_3 suspenziji dolazi do smanjenja viskoznosti. Pad viskoznosti je značajniji pri povećanju udjela Darvana sa 0,2 na 0,3% nego sa 0,3 na 0,4%
- Darvan je prema svim reološkim pokazateljima dobar disperzant.
- Spinel ne bi trebao imati utjecaja na viskoznost suspenzije, no u našem slučaju se pokazalo da ipak ima mali utjecaj na viskoznost i smično naprezanje što se vidi iz samih rezultata.
- 70%-tna Al_2O_3 suspenzija koja sadrži 0,3% Darvana i 0,08% spinela ima najmanju viskoznost. Pri brzini smicanja od 50 s^{-1} (odgovara smičnoj brzini prilikom gravitacijskog lijevanja) i temperaturi od $21 \text{ C}^\circ \pm 1 \text{ C}^\circ$ viskoznost suspenzije iznosi $8,02 \text{ mPa s}$. Pri navedenoj viskoznosti suspenzija je dobro dispergirana te je pogodna za lijevanje.
- Povišenjem udjela Darvana u 70 %-tnoj Al_2O_3 suspenziji s 0,08% spinela dolazi do smanjenja viskoznosti između 0,2 i 0,3% udjela Darvana. Daljnjim povećavanjem udjela Darvana sa 0,3 na 0,4% dolazi do blagog povećanja viskoznosti.

6. POPIS LITERATURE

- [1] Chang, J. C., Velamakanni, B. V., Lange, F. F., Pearson, D. S.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 2201-2247 (1991).
- [2] Bergstrom, L., Schilling, C. H., Aksay, I. A.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 3305-3314 (1992).
- [3] McCauley, R. A., Rheology, In *Ceramic Monographs - Hand-book of Ceramics*, Verlag Schmid GmbH, Freiburg, 1-7 (1983).
- [4] Horn, R. G., Surface forces and their action in ceramic materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(5), 1117-1135, (1990).
- [5] Sheppard, L. M., The changing demand for ceramic additives, *Cer. Bull.*, 69(5), 802-806 (1990).
- [6] Moreno, R., The role of slip additives in tape-casting technology: part I - solvents and dispersants, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71(10), 1521-1531 (1992).
- [7] McHale, A. E. Processing additives, In *Engineered Materials Hand-book*, Vol. 4, Ceramics and Glasses, American Technical Publishers, Herts, 115-121, (1991).
- [8] Brinker, C. and Scherer, G., *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, (1990).
- [9] Pugh, R. J. and Bergstrom, L., *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramic Processing*, Surfactant Science Series, Marcell Dekker, New York, (1994).
- [10] Alston, E.: *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 74, 279-308 (1975).
- [11] Cesarano III, J., Aksay, I. A., Bleier, A.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 250-273 (1988).
- [12] Foissy, A., Attar, A. E., Lamarche, J.M.: *J. Colloid Interface Sci.*, 96, 275-286 (1983).
- [13] Guo, L., Zhang, Y., Uchida, N., Uematsu, K.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 17, 345-351 (1997).
- [14] Pugh, R. J.: *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing*, Edited by R. J. Pugh and L. Bergstrom, Marcel Dekker, New York, 127-130 (1994).
- [15] Lange, F. F.: *J. Am. Ceram. Soc.* 72, 3-27 (1989).

- [16] Bell, S. H., Crowl, V. T.: Dispersion of Powders in Liquids, 291-305, Edited by G. D. Parfitt, Applied Science, London, (1973).
- [17] Darby, R.: Encyclopedia of Fluid Mechanics, Vol. 5, Slurry Flow Technology, Edited by N. P. Cheremisinoff, Gulf Publishing, Houston, 49-65 (1986).
- [18] Chinn, R. E.: Ceramography Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures, ASM International, USA, (2002).
- [19] Filetin, T.; Kramer, I.: Tehnička keramika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, (2005).
- [20] Bjerregaard, L.; Geels, K.; Ottesen, B.; Rückert, M.: Metalog Guide, Struers, (2000).
- [21] Ćurković, L.: ACI_Sisak.ppt – prezentacija o proizvodnji keramike u kompaniji Applied Ceramics, Inc.
- [22] Franz, M.: Predavanja iz kolegija "Posebni metalni materijali" – prezentacija
- [23] Barsoum, M. W.: Fundamentals of Ceramics, McGraw-Hill College Division, (1996).
- [24] Tehnička enciklopedija, JLZ, Zagreb, 75-78, (1963 – 1997).
- [25] Savić, V.: Maziva i podmazivanje, JUGOMA, 173-182, (1986).